BAND 86 JANUAR 1939 Postverlagsort Dresden HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII
FEB 1939
LIBRARY

# KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. R. E. LIESEGANG, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. J. REITSTÖTTER, BERLIN

INHALT

**Einleitung** . . . . . 1

*Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.*

**Knöll, H.** (Frankfurt a. M.), Kapillarsysteme an der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit (mit 7 Abb. und 1 Tafel) . . . . . 1

*Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.*

**Geffcken, W.** (Jena), Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen (mit 7 Abb.) 11

*Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe.*

**Scholder, R., u. G. Hendrich** (Karlsruhe), Das Verhalten von verschiedenem Filtermaterial gegenüber konzentrierten Laugen 16

*Aus dem Chem. Laborat. der Friedrich-Schiller-Universität, Jena.*

**Brintzinger, H.** (Jena), Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten . . . . . 16

*Aus dem Hyg. Lab. der Reichs-Univers. zu Groningen, Niederlande.*

**Kapsenberg, G.** (Groningen, Niederlande), Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren (mit 31 Abb.) . . . . . 18

*Aus d. Pharm. Inst. d. Joh.-Wolfg.-Goethe-Univ., Frankfurt a. M.*

**Dieterle, H.** (Frankfurt a. M.), Perkolatoren und Perforatoren (mit 4 Abb.) . . . . . 31

*A. d. Untersuch.-Lab. d. I.G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen.*

**Wurzschmitt, B.** (Ludwigshafen), Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote-Krekeler und im DRP. 642166 beschriebenen Apparaturen zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in der Technik (mit 1 Abb.) . . . . . 33

*Aus der Forschungsabteilung der Imperial Chemical Industries (Alkali) Ltd., Northwich, Cheshire, England.*

**Fawcett, E. W.** (Northwich, Cheshire, Engl.), Molekular-Destillation (mit 10 Abb.) . . . 34

*Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.*

**Kratz, L.** (Jena), Neuere Arbeiten über Glaselektroden (mit 4 Abb.) . . . . . 51

*Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.*

**Geffcken, W.** (Jena), Dispersionsfilter nach Christiansen zur Herstellung von lichtstarken u. trennscharfen Monochromatoren (mit 1 Tafel und 3 Abb.) . . . . . 55

*Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.*

**Sieper, F.** (Jena), Rohrleitungen aus Glas (mit 7 Abb.) . . . . . 60

**Die Übungen des „Schott-Kursus"** . . . 62

*Mitteilung aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik an der Kgl. Dänischen Technischen Hochschule in Kopenhagen.*

**Andreasen, A. H. M., N. Hofman-Bang u. N. H. Rasmussen** (Kopenhagen), Über das Stäubungsvermögen der Stoffe (mit 6 Abb.) . . . . . 70

*Aus dem Labor. für Zellulosechemie der Techn. Hochschule zu Tokio.*

**Kanamaru, K., und T. Takada** (Tokio), Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, III. (mit 5 Abb.) . . . . . 77

*Aus dem Labor. für Zellulosechemie der Techn. Hochschule zu Tokio.*

**Kanamaru, K., und T. Takada** (Tokio), Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, IV. (mit 6 Abb.) . . . . . 86

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

*Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Vorstand: Prof. Dr. E. Manegold).*

**Manegold, E.**, und **K. Kalauch** (Dresden), Über Kapillarsysteme XXII/1 (mit 3 Abb.) 93

*Aus dem Chemischen Institut der Kaiserl. Universität zu Osaka u. Siomi-Forschungs-Institut für Physik u. Chemie, Osaka, Japan.*

**Sata, N.**, und **N. Naruse** (Osaka, Japan), Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie (mit 5 Abb.) . . . . . 102

*Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass., U.S.A.*

**Hauser, E. A.**, und **D. S. le Beau** (Mass., U.S.A.), Zur Kenntnis der allgemeinen Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße (mit 1 Abb.) . . . . . 105

*A. d. Chem. Lab. der N. V. Holl. Kunstsijde Industrie, Breda, Holl.*

**Hermans, P. H.** (Breda-Ginneken), [Nach Versuchen von J. de Booys und D. Vermaas], Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose (mit 9 Abb.) 107

*Aus d. Institut f. Gerbereichemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.*

**Küntzel, A.**, und **K. Doehner** (Darmstadt), Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke, I. (mit 10 Abb.) . . . . . 124

*Aus d. Institut f. Gerbereichemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.*

**Küntzel, A.**, und **K. Doehner** (Darmstadt), Untersuchung über die Verkleisterung der Stärke, II. (mit 7 Abb.) . . . . . 130

**Referate:**

I. Grenzschichtforschung . . . . . 135
II. Film- und Fadenforschung . . . . 135
III. Kolloidforschung . . . . . 135
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 135
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 136
VI. Biochemie und Medizin . . . . . 136
VII. Technische Kolloidforschung . . . . 138

**Bücherbesprechungen:**

Otto, R., K. Felix u. F. Laibach, Chemie und Physiologie des Eiweißes . . . . . 140

Kurz, H., und F. Schuster, Koks. Ein Problem der Brennstoffveredlung. Band 17 der Reihe: Chemie und Technik der Gegenwart . . . . . 141

Wojahn, H., Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie, unter besonderer Berücksichtigung d. Deutschen Arzneibuches 142

Promnitz, O., sen., Trommelmühlen für feinste Naßvermahlungen . . . . . 142

Bödler, Hildeg., Die Küste der englischen Schichtstufenlandschaft . . . . . 142

**Patent-Teil**

Skaupy, W., Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes . . . . . 143

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Wicke, E., Empirische und theoretische Untersuchungen der Sorptionsgeschwindigkeit von Gasen an porösen Stoffen.

Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.

Küntzel, A., und K. Doehner, Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke. III.—IV.

Oka, S., Über den mizellaren Aufbau der Faserstoffe, I.

Swietoslawski, W., Beitrag zur Kenntnis der Natur der vorkritischen Zustände.

Peterlin, A., Bestimmung der Größe und des Achsenverhältnisses von ellipsoidförmigen starren Teilchen aus der inneren Reibung von verdünnten Suspensionen.

Engelhard, H., und W. Schillke, Über die Absorption von Aerosolen in Flüssigkeiten.

Hermans, P. H., O. Kratky und P. Platzek, Die Netzstruktur von gequollener Hydratzellulose.

Müller, W. J., Passivität u. Korrosion der Metalle.

Doss, K. S. G., Alterung der Oberflächen von Lösungen. IV.

Björnståhl, Y., Die Struktur von blauen Goldsolen.

Manegold, E., und K. Kalauch, Über Kapillarsysteme, XXII/2, 3.

Vašíček, A., Künstlich hergestellte Oberflächenschichten auf Glas.

Takada, T., und K. Kanamaru, Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide.

Snellman, O., und Y. Björnståhl, Über ein einfaches Couette-Viskosimeter mit Thermostateinrichtung, sowie einige Versuche, mittels dessen die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Viskosität anisotroper Flüssigkeiten zu untersuchen.

Dubrisay, R., Physikalisch-chemische Untersuchungen an Flüssigkeitsoberflächen.

Thomas, A. W., und W. G. Stewart, Über die Natur von Titanoxyd-Hydrosolen.

---

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Saito, Gi-ito, Das Verhalten der Zellulose in Alkalilösungen.

Samec, M., und M. Blinc, Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung, II.

Moll, W. L. H., Dielektrische Untersuchungen über die Einwirkung organischer Lösungsmittel auf hochmolekulare Stoffe.

66-40086
5856-33 QD 59 K92 V.86-8

# KOLLOID-ZEITSCHRIFT

86. Band | Januar 1939 | Heft 1

## Wissenschaftliche Vortragsreihe für Chemie und Pharmazie

**am 3. und 4. Oktober 1938**
**in der Chemischen Anstalt der Friedrich-Schiller-Universität, Jena.**

Wie der Geschäftsleiter Dr. Erich Schott bei der Eröffnung des „Schott-Kurses" hervorhob, handelt es sich hierbei um einen ersten Versuch, der auf Anregung von Teilnehmern der Herbstkurse der Firma Carl Zeiss zum ersten Male vom Jenaer Glaswerk Schott & Gen. veranstaltet wurde. Die Vorträge an den beiden Vormittagen bezogen sich auf Fragen der modernen Glastechnik in ihrer Anwendung auf Laboratorium und Betrieb. Die Übungen an den Nachmittagen sollten einen Überblick besonders über kompliziertere neue Apparate gewähren, die fast alle im Betrieb vorgeführt wurden.

Der „Schott-Kurs" stellte also ein Mittelding dar zwischen einer Dozententagung und einer Ausstellung neuer Apparate, wie sie z. B. auf der „Achema" erfolgt. Die Übungen in kleinen Gruppen ermöglichten es den Teilnehmern, die Einzelheiten der Konstruktion und der Arbeitsweise der verschiedenen Apparate in Ruhe zu studieren.

Bei der günstigen Aufnahme, die der „Schott-Kurs" bei seinen Teilnehmern gefunden hat, denken wir daran, im Laufe der nächsten Jahre wieder zu einer ähnlichen Veranstaltung einzuladen.

In diesem Heft der Kolloid-Zeitschrift werden die meisten Vorträge als Originalbeiträge gebracht, die übrigen in ausführlichen Autorenreferaten. Am Schluß folgt eine Übersicht über diejenigen in den Übungen gezeigten Apparate, über welche keine besonderen Vorträge erfolgt sind.

Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

---

## Kapillarsysteme an der Grenzfläche Gas—Flüssigkeit.

*Von H. Knöll.*
(Eingegangen am 17. Oktober 1938)
**(Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.)**

Das Thema meines Vortrags umschließt zwei Problemstellungen: erstens die Vorgänge und Erscheinungen beim Durchpressen von Luft durch flüssigkeitserfüllte Porensysteme und die Anwendung dieses Vorgehens im Blasendruckverfahren; zweitens die Untersuchung der Größe von Gasblasen, die beim Durchpressen von Gasen durch flüssigkeitserfüllte Porensysteme in der überstehenden Flüssigkeit auftreten.

Ich hatte beabsichtigt, über beide Probleme hier zu sprechen, allein die Fülle der Ergebnisse physikalisch-chemischer und bakteriologischer Untersuchungen erlauben nur über den ersten Teil zu berichten. Über den zweiten Fragenkomplex wird hoffentlich in Jena gearbeitet und später besonders berichtet werden können.

Zur Feststellung der Porenweite von Filtern verwendet man eine 1908 von Bechhold angegebene Methode[1]), das Blasendruckverfahren. Es wurde von Bechhold unter Verwendung einer Arbeit von Cantor[2]) zur Messung seiner Ultrafilter ausgearbeitet, später dann auch für die Messung von Hartfiltern (Filter aus Porzellan, Kieselgur, Glas) verwandt.

### Prinzip des Blasendruckverfahrens.

Überschichtet man ein Filter mit einer Flüssigkeit von der Kapillaritätskonstante $\alpha$, so daß die Poren des Filters sich vollkommen mit der Flüssigkeit füllen, und preßt sodann Luft oder ein anderes Gas von unten her durch die Poren hindurch, so kann man an einem angeschalteten

[1]) H. Bechhold, Z. physik. Chem. **64**, 328 (1908).
[2]) M. Cantor, Ann. Physik (N.F.) **47**, 399 (1892).

Manometer einen bestimmten Druckwert ablesen, bei dem kleine Gasblasen in gleichmäßigem Strom in der Flüssigkeit von einer Stelle des Filters aus aufsteigen.

Aus diesem Druck läßt sich nach folgender Formel der Durchmesser der Pore $D$ in $\mu$ ausrechnen.

$$D = \frac{4a \cdot 760 \cdot 10^4}{p \cdot 1{,}033 \cdot 10^6} \cdot \qquad (1)$$

Der angewandte Druck ist, außer von dem Durchmesser $D$, auch von der Kapillaritätskonstante der verwandten Flüssigkeit abhängig. Je größer die Kapillaritätskonstante, um so höher muß der Druck sein, um eine flüssigkeitserfüllte Kapillare zum Gasen zu bringen. Dieses Verfahren, das von Bechhold und seinen Schülern nach den verschiedensten Richtungen hin untersucht wurde, diente auch zur Messung der Porenweite der Jenaer Glasfilter. Diese Filter werden aus gepulvertem Jenaer Geräteglas verschiedener Korngröße durch Zusammensinternlassen hergestellt und in passend gewählte Glasmäntel eingeschmolzen. Das seit einigen Jahren hergestellte Bakterienfilter, über dessen hervorragende Eigenschaften zahlreiche Untersuchungen bereits vorliegen, ist ein Zweischichtenfilter.

Es besteht aus zwei übereinanderliegenden festverbundenen Schichten, von denen die untere, G 3 genannt, relativ weitporig ist und als Trägerplatte dienen soll, während die obere Schicht, mit G 5 bezeichnet, das eigentliche Bakterienfilter darstellt. Jedes Stück dieser Bakterienfilter wird vor dem Verlassen des Werks nach dem oben geschilderten Blasendruckverfahren auf den Durchmesser seiner maximalen Pore geprüft, und zwar unter Verwendung von Äther als Prüfflüssigkeit; außerdem wird festgestellt, indem man den Prüfdruck steigert, bei welchem Druck die ganze Filterplatte gleichmäßig gast. Aus diesem Druck wird dann der mittlere Porendurchmesser berechnet. Jedes der Filter erhält eine Fabrikationsnummer (Seriennummer) und einen Prüfschein, auf dem diese Werte und außerdem die Filtrationszeit für eine bestimmte Wassermenge angegeben sind. Die so geprüften Bakterienfilter wurden in drei Gruppen eingeteilt:

Filter unter 1 $\mu$ max. Porenweite = grob ($F$)
Filter von 1-1,5 $\mu$ max. Porenweite = mittel ($M$)
Filter über 1,5 $\mu$ max. Porenweite = grob ($G$).

Als Bakterienfilter wurden nur die Filter von 1—1,5 $\mu$ maximalen Porendurchmessers abgegeben, oder unter Umständen die feinen. In den zahlreichen Arbeiten, die über Jenaer Bakterienfilter erschienen sind, wird von jedem der Untersucher bestätigt, daß die Filter steril filtrieren.

H. Berry (briefliche Mitteilung) prüfte mit einer entsprechenden Apparatur die Angaben des Prüfscheins des Jenaer Glaswerks nach und fand andere als die angegebenen Porendurchmesserwerte, und zwar stets größere. Es wurde vermutet, daß diese Unstimmigkeiten auf der Verwendung von Äther verschiedenen Wassergehalts und damit verschiedener Kapillaritätskonstanten beruhen. Berry schlug vor, als Prüfflüssigkeit Tetrachlorkohlenstoff zu verwenden. Trotzdem erschien es notwendig, einmal die gesamte Frage des Blasendruckverfahrens speziell an Jenaer Glasfiltern neu zu prüfen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung soll hier berichtet werden.

## Prüfung des Blasendruckverfahrens an Kapillaren.

Will man feststellen, ob das Blasendruckverfahren tatsächlich gestattet, eine Aussage über eine maximale Porenweite zu machen, so erschien es angebracht, das Verfahren an Kapillaren zu prüfen, da hier allein die Möglichkeit besteht, den errechneten Durchmesserwert mit dem mikroskopisch gemessenen zu vergleichen. Bei der Kapillare liegen selbstverständlich gegenüber dem Filter vereinfachte Verhältnisse vor. Die Kapillare hat glatte Wände und einen doch in den meisten Fällen als kreisrund anzusehenden Querschnitt. Die maximale Pore eines Filters, d. h., die engste Stelle der weitesten Kapillare, hat keine glatten Wände. Die Wand wird von unregelmäßig gestalteten Glaskörnchen gebildet, zwischen denen von dieser Hauptpore aus andere Hohlräume abzweigen; außerdem ist der Porenquerschnitt nicht rund, sondern irgendwie vieleckig gestaltet.

## Messungen an Kapillaren.

Wir gingen bei den Untersuchungen an Kapillaren so vor, daß wir passend gewählte Glaskapillaren mittels eines durchbohrten Gummistopfens in einen Kapillarlöffel einsetzten. Dieser Kapillarlöffel mit der Kapillare, Fig. 1, wurde in ein Gefäß mit Flüssigkeit gebracht und so befestigt, daß eine bestimmte Flüssigkeitssäule über der Kapillare stand. Der Druck des verwendeten Sauerstoffs aus einer Sauerstoffbombe mit Differentialventil wurde an einem von 2 parallel angeschalteten Manometern abgelesen, einem Wasser- oder einem Quecksilbermanometer, von denen durch einfache Hahnbetätigung wahlweise das Wasser- oder das Quecksilbermanometer verwendet werden konnte.

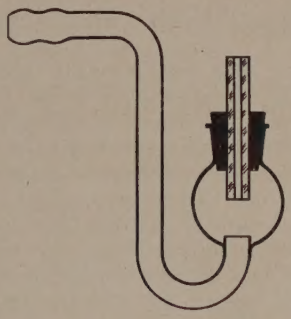


Fig. 1. Löffel mit eingesetzter Kapillare.

Bringt man eine Kapillare in bestimmter Tiefe in eine Flüssigkeit, so muß die Höhe der überstehenden Flüssigkeitssäule, in mm Wasser bzw. Quecksilber umgerechnet, von dem abgelesenen Prüfwert abgezogen werden. Diese vielleicht selbstverständliche Korrektur ist bei Bakterienfiltern und Ultrafiltern zu vernachlässigen, nicht aber bei Glaskapillaren relativ weiten Durchmessers.

Bringt man eine Kapillare zur Prüfung in die Flüssigkeit hinein, so dringt diese sofort in die Kapillare ein, und es bildet sich an der Unterseite der Kapillare ein Flüssigkeitstropfen, dessen Größe verschieden ist, je nach Durchmesser und Länge der Kapillare und der nach dem Einbringen der Kapillare in die Flüssigkeit verstrichenen Zeit. Beginnt man nun Druckluft in den Kapillarlöffel einströmen zu lassen, so muß, damit die Luft in die Kapillare eindringen kann, zunächst einmal der Wassertropfen durch die Kapillare hindurchgetrieben werden. Da man mit konstant ansteigendem Druck arbeitet, wird der endlich abgelesene Druckwert um so höher, je größer der Wassertropfen war. Da hierdurch das Resultat gefälscht wird, gingen wir schließlich so vor, daß auf die Kapillare nur so viel Wasser aufgetropft wurde, bis die ganze Kapillare mit Wasser gefüllt war. (Eintropfenmethode.)

An zahlreichen Kapillaren verschiedener Länge von etwa 1—10 cm und verschiedenem Durchmesser von 80—200 $\mu$ wurden nach dem geschilderten Verfahren Messungen vorgenommen.

Läßt man den Druck konstant ansteigen und bestimmt den Druckwert, wenn die Kapillare gast, so läßt sich aus diesem Wert niemals der mikroskopisch gemessene Durchmesserwert errechnen. Der errechnete Durchmesser ist stets kleiner als der reale.

Mißt man Kapillaren gleichen Durchmessers aber verschiedener Länge, dann ist der berechnete Durchmesser der längsten Kapillare am kleinsten.

Geht man bei den Messungen so vor, daß man zunächst soviel Druck ansetzt, daß die Kapillare gast, dann die weitere Luftzufuhr abschaltet, und wartet, bis die Kapillare nicht mehr gast, so läßt sich jetzt ein bestimmter Druckwert ablesen, der nun tiefer liegt. Setzt man diesen Wert in die Gleichung (1) ein, so erhält man einen mit dem gemessenen Durchmesser übereinstimmenden Wert.

Den Wert, den man bei **ansteigendem** Druck beim Gasen einer Kapillare oder eines Filters abliest, bezeichnen wir mit **EP**-Wert (erste **P**ore), den Druck, den man bei **Aufhören** des Gasens abliest, bezeichnen wir als **LP**-Wert (letzte **P**ore). Der **LP**-Wert ist von der Länge der Kapillare unabhängig.

## Einfluß der Druckanstiegszeit.

Die Messungen des EP-Werts wurden mit einem relativ gleichmäßigen und konstant zunehmenden Druckanstieg vorgenommen. Es wurde nun untersucht, welchen Einfluß verschiedene Druckanstiegszeiten haben.

Das Resultat einer solchen Untersuchung zeigt Fig. 2.

Auf der Abszisse ist die Zeit vom Beginn des Druckanstiegs bis zum Augenblick des Gasens

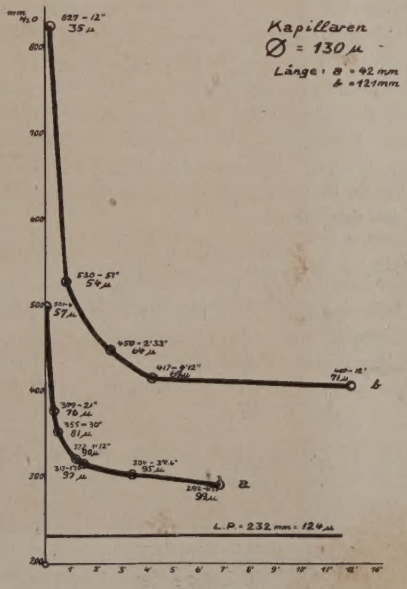



Fig. 2. Einfluß der Druckanstiegzeit auf den EP-Wert.

aufgetragen; auf der Ordinate der abgelesene Druckwert in mm Wassersäule.

Kurve a zeigt die EP-Werte für eine 42 mm lange Kapillare vom Durchmesser 130 $\mu$.

Kurve b zeigt die EP-Werte für eine Kapillare desselben Durchmessers und 121 mm Länge.

Die Gerade zeigt die Lage des LP-Werts, der für beide Kapillaren gleich ist. Aus dem LP-Wert berechnet sich ein Durchmesser von 124 $\mu$. Er stimmt also mit dem gemessenen fast überein. Neben der Kurve sind an den einzelnen Punkten die aus dem EP-Wert berechneten Durchmesserwerte angeschrieben; je rascher der Druckanstieg, um so höher der EP-Wert, um so niedriger der Durchmesserwert.

Aus zwei EP-Werten, die in derselben Zeit erreicht wurden, läßt sich bei Kapillaren verschiedener Länge und gleichen Durchmessers der LP-Wert und damit der Durchmesser der Kapillare errechnen. Beispiel: Man errichte auf der Abszisse, z. B. bei 5 Minuten, eine Senkrechte, die die beiden Kurven schneidet.

Es verhält sich dann

$$L_1 : L_2 = x : (x + a).$$

$L_1$ = Länge der kürzeren Kapillare, $L_2$ = Länge der längeren Kapillare, $x$ = Differenz zwischen dem gesuchten LP-Wert und dem EP-Wert der kürzeren Kapillare, $a$ = Differenz zwischen dem EP-Wert der kürzeren Kapillare und dem der längeren.

Es geht hieraus hervor, daß der EP-Wert durch die Länge der Kapillare bedingt wird, d. h. durch die Zeit, in der der Wasserfaden durch die Kapillare hindurchgepreßt wird. Bei Filtern können die Verhältnisse dadurch etwas anders liegen, daß die die „maximale Pore" erfüllende Flüssigkeit auch in Seitenporen getrieben werden kann.

### Messungen an Platinblechen.

Ein Meßergebnis zeigt folgende Aufstellung:

| Platinblech | |
|---|---|
| Bohrung mikroskopisch gem. | 200 $\mu$ |
| aus EP-Wert berechnet | 194 $\mu$ |
| aus LP-Wert berechnet | 200 $\mu$ |

Die Berechnungen wurden unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Wassertemperatur vorgenommen. Es ergibt sich auch aus diesen Messungen an Platinblechen, daß für die Verschiedenheiten des EP- und LP-Wertes im wesentlichen die Länge der „Kapillare" verantwortlich ist.

### Messungen an Kapillaren mit verengten Stellen.

Arbeitet man mit konstant ansteigendem Druckanstieg zur Bestimmung des EP-Wertes einer Kapillare, so dauert es um so länger, bis der Wasserfaden durchgepreßt wird, je höher der EP-Wert liegt. Der LP-Wert dagegen ist unabhängig von der Länge der Kapillare. Es fragt sich, ob man nicht den LP-Wert zur Bestimmung von Filterporendurchmessern verwenden kann. Es ist dies aber deshalb unmöglich, weil Filterporen nicht überall den gleichen Durchmesser haben, der LP-Wert aber nur den Durchmesser der oberen Kapillaröffnung errechnen läßt. Es sei dies an einem Beispiel gezeigt (Fig. 3).

Eine Kapillare von 90 $\mu$ Durchmesser wird in der Gebläseflamme an einer Stelle erweicht und auseinander gezogen. An der engsten Stelle wird die Kapillare durchschnitten. Sie zeigt hier einen Durchmesser von 10,7 $\mu$.

Durchmesser berechnet aus:

LP-Wert { weite Stelle oben = 89 $\mu$
weite Stelle unten = 10,7 $\mu$

entsprechen den mikroskopisch gemessenen Durchmessern.

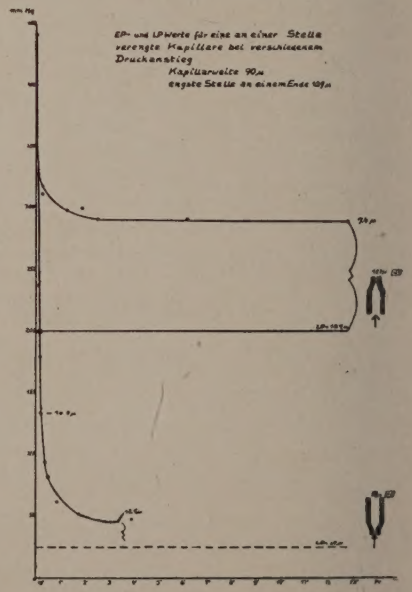

EP- und LP-Werte für eine an einer Stelle
verengte Kapillare bei verschiedenem
Druckanstieg
Kapillarweite 90 μ
engste Stelle an einem Ende 10 μ

Fig. 3.

Bestimmt man die EP-Werte, einmal enge Stelle oben, dann enge Stelle unten, so erhält man zwei Kurven. Wenn, wie angenommen wurde,

der EP-Wert gestattet, die engste Stelle der weitesten Kapillare zu bestimmen, so war anzunehmen, daß der EP-Wert stets der gleiche ist, unabhängig davon, wo innerhalb der Pore oder Kapillare die engste Stelle liegt. Man sollte also annehmen, daß eine Kapillare mit einer verengten Stelle die gleiche EP-Wert-Kurve gibt, ganz einerlei, wo diese enge Stelle liegt.

In einer Reihe von Fällen erhielten wir auch annähernd gleiche Kurven (bei einem Verhältnis der engen zur weiten Stelle bis etwa 1:5). In einigen Fällen aber, bei größerer Differenz zwischen der engen und der weiten Stelle, wurden zwei verschiedene Kurven erhalten. Die extremste Abweichung zeigen die beiden Kurven in Fig. 3. Neben dem Verhältnis der engen zur weiten Stelle müssen noch andere Faktoren eine Rolle spielen, Länge und Übergangswinkel der beiden verschiedenen Kapillarstücke. (Es sei vorweggenommen, daß diese Erscheinung, also die Verschiedenheit der EP-Kurven beim Messen von 2 Seiten an den von uns untersuchten Bakterienfiltern nicht zu beobachten war.)

## Messungen an einer ovalen Kapillare.

Es wurde schon oben erwähnt, daß ja das Blasendruckverfahren einen Durchmesserwert für einen kreisrunden Porenquerschnitt gibt, ganz unabhängig davon, wie dieser Porenquerschnitt in Wirklichkeit gestaltet ist. Es wurden, um einmal an einem direkt nachprüfbaren Objekt festzustellen, welche Abweichungen hierbei möglich sind, an einer Kapillare mit ovalem Querschnitt Versuche gemacht (Fig. 4).

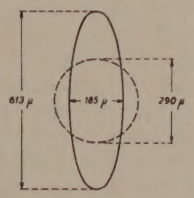



Fig. 4. Elliptischer Kapillarenquerschnitt. (Gemessene Werte in $\mu$ eingetragen.)

Der eingezeichnete gestrichelte Kreis hat den aus dem LP-Wert der ovalen Kapillare berechneten Durchmesser.

## Beschaffenheit der Glaswand.

Neben den Messungen an reinen Glaskapillaren wurden, um einen etwaigen Einfluß der Poren- bzw. Kapillarwand festzustellen, auch Versuche an solchen Glaskapillaren vorgenommen, die innen einen Überzug von Plexiglas erhalten hatten. Dieses Überziehen wurde freundlicherweise von der Fa. Röhm und Haas, Darmstadt, vorgenommen, der Kapillarstücke vom Durchmesser 142 $\mu$ und 230 $\mu$ geschickt worden waren. Beim Vergleich dieser „Plexiglaskapillaren" mit den von uns zurückbehaltenen gewöhnlichen Glaskapillarstücken gleichen Durchmessers wurden, was EP- und LP-Wert betrifft, keinerlei Unterschiede gefunden.

## Kapillaritätskonstanten.

Es fragt sich, welche Kapillaritätskonstante man bei den Messungen in die Formel einsetzen muß, um zu dem gemessenen Durchmesserwert zu kommen. Die Werte für die Kapillaritätskonstante für Wasser bei 20° liegen, nach verschiedenen Verfahren bestimmt, zwischen 70,60 und 76,80 dyn/cm.

Als bester Wert gilt 72,53 dyn/cm bei 20°. Für Glaskapillaren und Platinbleche stimmt der aus dem LP-Wert berechnete Durchmesser mit dem mikroskopisch gemessenen überein. Für die Messungen an Filtern wird Tetrachlorkohlenstoff verwandt. Für die Berechnung wird als Kapillaritätskonstante 25,68 dyn/cm (Wert aus Landolt-Börnstein) in die Gleichung eingesetzt. Stalagmometrisch wurde von uns die Kapillaritätskonstante zu 25,65 dyn/cm bestimmt.

## Messungen an Filtern.

Die Untersuchungen an Kapillaren geben gewisse Anhaltspunkte für eine Beurteilung des Bechhold'schen Blasendruckverfahrens. Es steht fest, daß aus dem EP-Wert der Durchmesser der Kapillare nicht berechnet werden kann. Für eine Kapillare gleichen Querschnitts wird der EP-Wert bei zunehmender Länge größer, der hieraus berechnete Durchmesserwert kleiner. Für die Messung von Kapillaren und Filtern ist die Druckanstiegszeit von größtem Einfluß. Auf eine Vernachlässigung dieses Faktors dürften die meisten Unstimmigkeiten bei Filtermessungen zurückzuführen sein, da ja anzunehmen ist, daß jeder Untersucher mit einer anderen Druckanstiegszeit gearbeitet hat.

Wir untersuchten eine Reihe von Filtern und stellten für jedes der Filter eine Kurve auf, die die Abhängigkeit des EP-Wertes von der Druckanstiegszeit demonstriert. Eine Bestimmung des LP-Wertes für Bakterienfilter ist unmöglich, sie gasen nach Abstellen des Drucks stundenlang weiter.

Fig. 5 zeigt die erste der von uns aufgenommenen Kurven. Es handelt sich um einen Filterlöffel G 5/3, der mit Tetrachlorkohlenstoff überschichtet war. Die obere Kurve gibt die einzelnen Punkte in mm Hg wieder, bei denen bei verschieden raschem Druckanstieg das Filter gast. Bei den letzten Punkten ist auch die Geschwindigkeit des Druckanstiegs bestimmt. Es

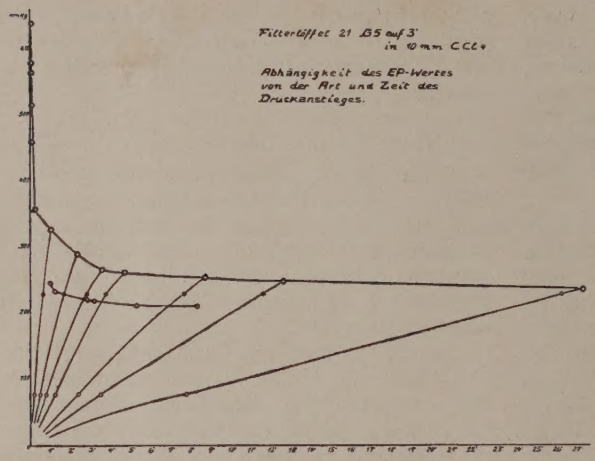



Fig. 5

wurde dabei so vorgegangen, daß nach Öffnen des Ventils abgestoppt wurde, wenn ein bestimmter Manometerstand erreicht war. Die beiden Extremwerte betragen für den raschesten Anstieg 640 mm Hg = 1,18 $\mu$ nach der Formel, für den langsamsten Anstieg 240 mm Hg = 3,17 $\mu$.

Unter dieser ersten Kurve sehen wir eine zweite kleinere. Bei ihr wurde nicht bestimmt, bei welchem Druck eine Pore bei gleichmäßigem Druckanstieg gast, sondern umgekehrt, es wurde ein bestimmter Druck sehr rasch (in wenigen Sekunden) ansteigen gelassen, dann die Sauerstoffzufuhr abgestellt, und nun die Zeit bestimmt, nach der bei konstant einwirkendem Druck das Filter gast. Man kommt hier mit dem EP-Wert noch etwas tiefer.

Bei den Kurven in Fig. 6 (Tafel I) handelt es sich um Kurven von serienmäßig hergestellten Bakterienfiltern. Wir sehen auch hier, daß man bei raschem Anstieg innerhalb von etwa 12 Sekunden doppelt so hohe Werte erhält als bei einem Anstieg in 12 Minuten. Man sieht hierbei ein relativ gutes Übereinstimmen zweier Filter.

Bei den Messungen mit Tetrachlorkohlenstoff zeigte sich eine merkwürdige Erscheinung, wenn man Tetrachlorkohlenstoff lange genug auf der Filterplatte stehen läßt. Die vorher weiße Filterplatte färbt sich zunehmend dunkler, bis sie in manchen Fällen einen tief grauschwarzen Farbton erreicht. Bläst man von unten Sauerstoff durch die Filterplatte, so beginnt zunächst an einigen Stellen die Platte wieder weiß zu werden, Fig. 7. Diese Stellen entsprechen den maximalen Poren. Nach genügend langer Zeit und bei genügend hohem Druck wird die Platte wieder vollkommen weiß. Diese Erscheinung erklärt sich aus dem fast gleichen Brechungsexponenten des Glases und des die Poren füllenden Tetrachlorkohlenstoffs. Es ist so möglich, wie auch in Fig. 8 und 9 zu sehen ist, die dichten und weniger dichten Stellen eines Filters auf diese Weise sichtbar zu machen.

In der dunklen Fläche der Filterplatte wird an einer Stelle bei einem bestimmten Druck ein grauweißes Pünktchen sichtbar, das größer und in der Mitte immer heller wird. Das Zentrum entspricht der Öffnung der maximalen Pore. Wenn diese weiße Stelle eine gewisse Größe erreicht hat, sieht man, wie aus dem Zentrum ein feiner Blasenstrom aufsteigt. Es ist dies aus dem Grunde besonders interessant, weil man hier deutlich beobachtet, daß eine maximale Pore nicht etwas von dem übrigen Porensystem völlig Isoliertes darstellt, sondern daß sie damit in engem Zusammenhang steht. Es ist nicht so wie bei der Kapillare, daß die gesamte Flüssigkeit nach oben aus der Kapillare getrieben wird, sie kann im Filter nach den Seiten ausweichen, was durch den hellen Hof um die schließlich gasende Pore deutlich wird. Man sieht in Fig. 7, daß die „maximalen" Poren — es ist vielleicht besser, in diesem Fall von „weitesten" Poren zu sprechen — am Rande liegen, und zwar ganz deutlich an einer Seite. Erst bei zunehmendem Druck beginnen auch die am vorderen (unteren) Rand des Filters liegenden Poren zu gasen. In einem weiteren Stadium sieht man den Rand schon völlig weiß, während sich in der Mitte immer noch ein kleines schwarzes Feld hält. Es ist naheliegend, diese Verteilung auf verschiedenartige Einwirkung der Wärme beim Brennen und vielleicht auch beim Einschmelzen der Filterplatten zurückzuführen.

Daß nicht immer der Rand des Filters mit dem Gasen beginnt, zeigt Fig. 8. Es ist eine relativ gleichmäßige Verteilung der hellereren Stellen zu sehen, allerdings mit Bevorzugung der Mitte und der einen Randhälfte. Auch in dem letzten Bild läßt sich dies noch deutlich feststellen. Fig. 9 zeigt nicht so ganz ausgesprochen wie Fig. 7 eine Anordnung der hellen Stellen am Rand.

Es erscheint möglich, daß hier eine Methode zur Prüfung der Filterdichte-Verteilung gegeben ist; man kann den verschiedenen Einflüssen bei der Fabrikation nachgehen, um vielleicht gleich-

Fig. 7 bis 9: Feine G 5-Glasfilter-Oberflächen, mit $CCl_4$ durchtränkt. In zunehmendem Maße wird $CCl_4$ durch Gas verdrängt. Beurteilung der Struktur der Filter.

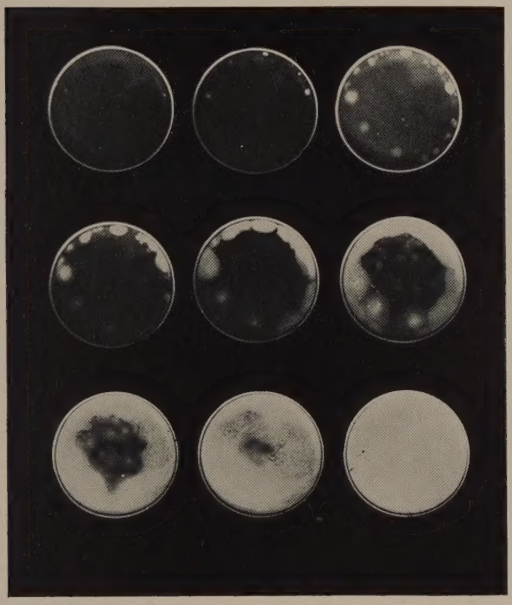


Fig. 7

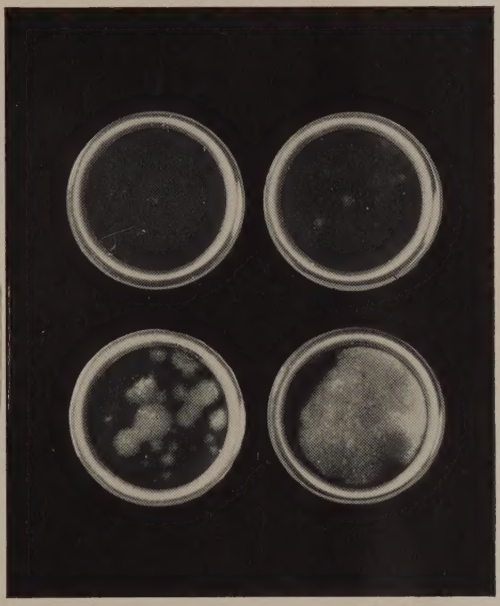


Fig. 8

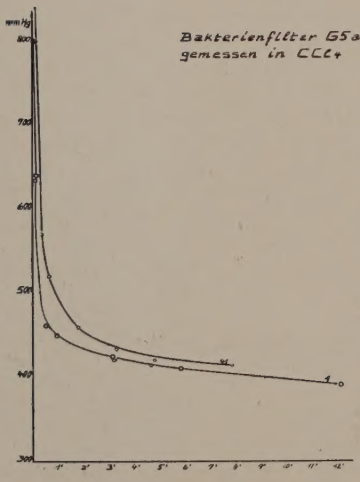



Fig. 6

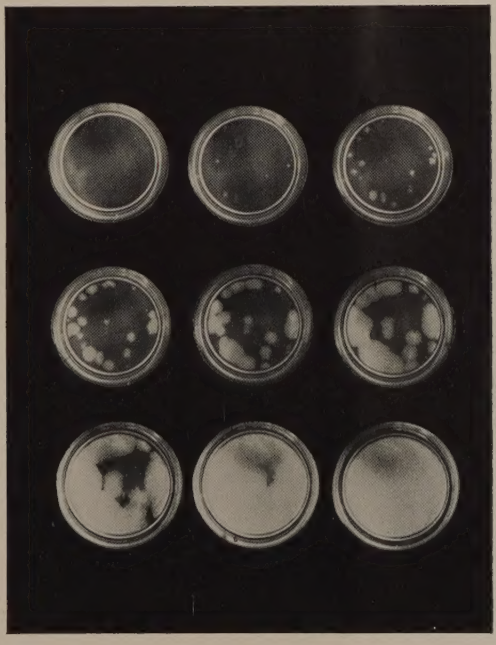


Fig. 9

mäßigere Filter zu schaffen. Da es sich bei diesen hier gezeigten 3 Filtern um steril filtrierende handelt, die hier deutlich werdenden maximalen Poren also eine durchaus erlaubte Durchmessergröße besitzen, so ist es klar, daß die noch dunklen Stellen der Filter eine übermäßige Porenfeinheit besitzen, was sich in einer unnötig verkleinerten Filtrationsgeschwindigkeit auswirkt.

Nachdem die experimentellen Untersuchungen an Kapillaren und Filtern im wesentlichen abgeschlossen waren, wurde ich von Herrn Dr. Erbe, meinem Vorgänger im Kolloidinstitut, auf eine Arbeit[3]) aufmerksam gemacht, die eine ähnliche Fragestellung und eine kurze, im wesentlichen theoretische Behandlung der hier aufgeworfenen Probleme enthält. Diese Arbeit von Bechhold, Schlesinger und Silbereisen hat den Titel „Porenweite von Ultrafiltern". Der in Frage kommende Abschnitt wurde, wie mir Dr. Erbe mitteilte, von Dr. Schlesinger verfaßt. Schlesinger stellte eine Formel auf, um aus dem EP-Wert bei verschiedener Geschwindigkeit des Druckanstiegs Durchmesser und Länge der Pore zu bestimmen. Nachprüfungen dieser Formel an Kapillaren führten bei uns zu keiner Übereinstimmung mit den mikroskopisch gemessenen Durchmessern und den Längen, wobei wir als Zahlenmaterial EP-Messungen an senkrecht stehenden und an waagrecht liegenden Kapillaren zugrunde legten. Es wurden kleinere Längen und kleinere Durchmesser als die gemessenen gefunden. Für praktische Prüfmessungen ist es außerdem zeitlich unmöglich, so zu verfahren (zwei EP-Messungen und Ausrechnung).

Wir verzichten zunächst darauf, auf diesem mathematischen Weg weiterzugehen, denn wenn die errechneten Werte mit den mikroskopisch gemessenen an Kapillaren nicht übereinstimmen, so ist die einzige Möglichkeit einer Kontrolle genommen. Die Verhältnisse an Filtern sind dazu noch unübersichtlicher und überhaupt nicht kontrollierbar. Wenn aber, wie feststeht, Filter sicher steril filtrieren, deren Durchmesser größer als die Länge des zur Prüfung verwandten Bakteriums ist, so hat ein solcher realer Wert, wenn seine Bestimmung überhaupt möglich ist, keine größere Bedeutung als ein nach irgendeiner Standardmethode gemessener Wert, denn es muß ja dann doch eine rein empirische Beziehung zwischen irgendeiner Porenweite und der Fähigkeit, steril zu filtrieren, gesucht werden.

Es kam uns zunächst darauf an, eine Meßmethode auszuarbeiten, die gestattet, bei zeitlich auseinanderliegenden Messungen am selben Filter stets zu demselben EP-Wert zu kommen, um damit dann eine Standardmeßmethode zu erhalten.

Fig. 5, S. 6, zeigt zwei Möglichkeiten, zu einer Standardmeßmethode zu kommen. Entweder legt man rasch einen bestimmten Druck an und stellt fest, nach welcher Zeit das Filter gast, benutzt also die Zeit als Maß; oder man steigert gleichmäßig und stets in der gleichen Zeit den Druck und stellt dann fest, bei welchem Druck das Filter gast. Wir entscheiden uns für diese zweite Möglichkeit. Die wichtigste Frage ist die, wie zu einem stets gleichmäßigen Druckanstieg zu kommen. Nach zahlreichen Versuchen ergab es sich, daß es am praktischsten und genauesten ist, in einem Windkesselsystem einen bestimmten Überdruck herzustellen, und dann dieses System durch Öffnen eines Hahnes über eine Kapillarluftbremse mit dem Prüfsystem zu verbinden (Fig. 10).

Wie eine solche Kapillarluftbremse gestaltet ist, zeigt Fig. 11. In einem Glasrohr, das an beiden Enden Oliven trägt, ist ein Glasröhrchen eingeschmolzen, das an einem Ende zu einer Kapillare ausgezogen ist. Durch passende Wahl der Kapillarweite ist es möglich, zu einem stets gleichmäßigen Druckanstieg innerhalb einer bestimmten Zeit zu kommen.

Eine zweite Schwierigkeit bedeutet die Ablesung des Manometers im Augenblick, in dem das Filter gast. Es wurde dazu eine kleine Vorrichtung ausgearbeitet, die es gestattet, einen Manometerdruck

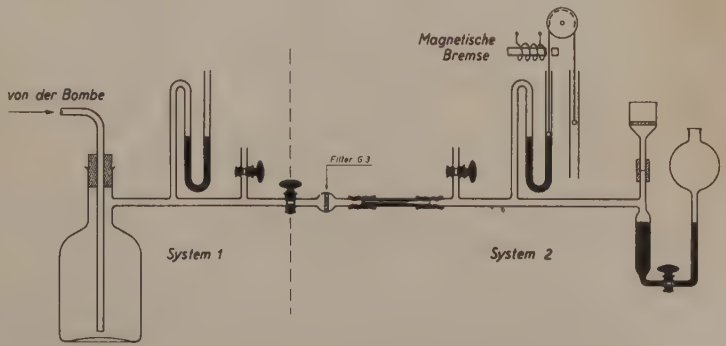



Fig. 10. Schema der Standard-Meßanordnung für Filter.

[3]) H. Bechhold, M. Schlesinger und K. Silbereisen, Kolloid-Z. 55, 172 (1931).

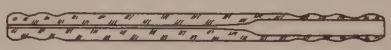


Fig. 11. Kapillar-Luftbremse.

in einem bestimmten Augenblick zur späteren bequemen Ablesung festzuhalten. Das Prinzip ist einfach. In dem Prüfmanometer sitzt auf dem Quecksilber ein passend geformter eiserner Schwimmer (siehe Fig. 10). Von ihm läuft ein Faden über eine Rolle und trägt am anderen Ende ein Gegengewicht, das in einem Glasrohr geführt ist, hinter dem sich die Ableseskala befindet. Bevor der Faden vom Schwimmer über die Rolle kommt, liegt er zwischen den Backen einer magnetischen Bremse (einer umgearbeiteten elektrischen Klingel). Schließt man einen Kontakt, so wird der Faden zwischen den beiden Backen festgehalten und dadurch der Manometerstand in diesem Augenblick fixiert. Das Quecksilber im Prüfmanometer kann dann ruhig weitersteigen und den Schwimmer mitnehmen. Öffnet man den Kontakt, so stellt sich das Gegengewicht sofort wieder auf den Manometerstand ein.

Bei der Wahl der Druckanstiegszeit leiteten folgende Überlegungen. Einmal gibt der EP-Wert keinen realen Durchmesserwert — je rascher der Druckanstieg, um so kleiner der Durchmesserwert. Da der Standardwert ja doch nur einen konventionellen Wert darstellt, dessen Bedeutung für die Sterilfiltration nur aus bakteriologischen Vergleichsuntersuchungen hervorgeht, so kann (zumal die magnetische Bremse eine sehr genaue Ablesung ermöglicht), ein relativ rascher Druckanstieg gewählt werden.

Einige Messungen, bei denen einmal an Filtern Kurven nach Fig. 6 aufgestellt wurden, und dann mit der Standardmethode nachgemessen wurde, ergaben, daß der Standard-EP-Wert auf der Kurve liegt, oder sehr nahe daran.

Nachdem nun einmal eine Methode geschaffen war, die erstens erlaubt, bei konstantem Druckanstieg zu arbeiten, und zweitens, den Manometerstand im Augenblick des Gasens wirklich genauestens festzuhalten, wurden sehr zahlreiche Versuche vorgenommen, um herauszufinden, ob einmal derselbe EP-Wert bei Messung nach verschiedenen Zeiten wieder auftritt, und dann, ob es stets dieselbe Pore ist, die gast. Das Ergebnis kann kurz im folgenden zusammengefaßt werden.

Es wird bei der Prüfung der Filter nach der Standardmethode ein Druckanstieg gewählt, bei dem 450 mm Hg Überdruck in einer Minute und 725 mm Hg in zwei Minuten erreicht werden.

In weitaus der Mehrzahl der Fälle ist es dieselbe Pore, die gast. Es ergibt sich mit einer Genauigkeit von meist unter 1 Proz. derselbe EP-Wert. Gasen andere Poren, so weicht der EP-Wert nur um wenige Prozent von dem erst gemessenen ab. Bei wiederholten Messungen wechseln öfter die verschiedenen „maximalen Poren" ab.

Es war bei der Besprechung der Ergebnisse an Kapillaren, die an einer Stelle verengt sind, schon darauf hingewiesen, daß die Lage der engsten Stelle nur unter bestimmten Voraussetzungen, die noch nicht näher bekannt sind, eine Rolle spielt. Wir prüften einmal an Filtern nach, wie die EP-Werte, nach der Standardmethode gemessen, sich bei reinen G 5- und G 5/3-Filtern[4]) verhalten, je nachdem man einmal die eine Filterseite, dann die andere Filterseite nach oben nimmt. Zu diesem Zweck wurden Filterplatten in zylindrische Glasgefäße eingeschmolzen, die oben und unten verjüngt sind und eine Olive tragen. Dabei ist ein bequemes Messen an Ober- und Unterseite der Filter möglich. Es war vor allem festzustellen, ob denn eigentlich die gasenden Stellen am Filter übereinanderliegen oder an verschiedenen Stellen. Es konnte in sehr vielen untersuchten Fällen gezeigt werden, daß die gasenden Stellen an Ober- und Unterseite übereinander liegen. Wo dies nicht der Fall war, konnte gezeigt werden, daß die eine Pore an der Oberseite und die andere Pore an der Unterseite zu zwei verschiedenen, oft weit voneinander entfernten größten Poren gehörten. Die Übereinstimmung zwischen den beiden EP-Werten ist eine befriedigende.

Beispiele:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Bei G 5: | | | |
| Filter $Z_{10}$ | oben | 367 mm Hg | dieselbe Pore |
| | | 367 mm Hg | |
| | unten | 365 mm Hg | |
| | | 367 mm Hg | |
| Filter $Z_{12}$ | oben | 337 mm Hg | dieselbe Pore |
| | | 337 mm Hg | |
| | | 337 mm Hg | |
| | | 337 mm Hg | |
| | unten | 334 mm Hg | |
| | | 334 mm Hg | |
| Bei G 5/3: | | | |
| Filter $Z_5$ | oben | 484 mm Hg | dieselbe Pore |
| | | 484 mm Hg | |
| | unten | 469 mm Hg | |
| | | 469 mm Hg | |
| Filter $Z_7$ | oben | 441 mm Hg | dieselbe Pore |
| | | 443 mm Hg | |
| | unten | 445 mm Hg | |
| | | 445 mm Hg | |

[4]) Mit „G 5" sind die nur aus der feinstporigen Glaspulversorte bestehenden Glasfilter bezeichnet, mit „G 5 auf 3" die zweischichtigen Filter, bei denen „G 5" mit dem gröberen „G 3" vereinigt ist.

Es durfte bei den Untersuchungen nicht vergessen werden, daß sie mit einer praktisch außerordentlich bedeutsamen Fragestellung begonnen wurden. Es gilt, einen Porendurchmesser oder einen damit in Zusammenhang stehenden Wert — und zwar stets reproduzierbar — zu bestimmen, nach dessen Messung die absolut sichere Feststellung zu treffen ist, ob das vorliegende Filter steril filtriert oder nicht.

Die Filtermessung wurde bisher im Glaswerk so vorgenommen, daß die einzelnen Filter bei sehr raschem Druckanstieg mit Äther als Sperrflüssigkeit gemessen wurden. Es war mit Bechhold angenommen worden, daß diese Durchmesserwerte einen realen Wert darstellen, mithin also einen Vergleich zwischen Bakteriengröße und Porendurchmesser und damit die Feststellung erlauben, ob das betreffende Filter steril filtriert oder nicht. Da das Blasendurckverfahren (ganz abgesehen vom Einfluß eines von der Kreisform abweichenden Porenquerschnitts), keinen realen Durchmesserwert ergeben kann, so trifft dieseVoraussetzung nicht mehr zu. Es bestand also die Notwendigkeit, eine rein empirische Beziehung zwischen Porengröße nach dem Standardverfahren und der Fähigkeit, steril zu filtrieren, zunächst für eine passend gewählte Bakterienart aufzustellen.

Die Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchungen sollen demnächst in der Zeitschrift für Hygiene veröffentlicht werden. Hier seien die Ergebnisse nur kurz referiert.

## Bakteriologische Versuche.

Die Versuche wurden in der Hauptsache mit *Bacterium prodigiosum* als dem für solche Untersuchungen gebräuchlichsten Testkeim vorgenommen, und zwar mit einem Stamm, der nahezu runde Keime besitzt. Einige Versuche wurden auch mit dem Sporenbildner *Bazillus mesentericus* durchgeführt.

Es wurden nicht nur Schott-Filter der Gruppe G 5 auf 3 „Mittel" verwandt, die allein als Bakterienfilter abgegeben werden, und die sich alle als steril filtrierend erwiesen, sondern auch grobe Filter, um festzustellen, wo nach dem Standardverfahren die Grenze der Sterilität liegt. Ordnet man die Filter nach dem Standard-EP-Wert so, daß also oben die weitesten (niedriger EP-Wert) und unten die engsten (höchster EP-Wert) stehen, so lassen sich die Filter in drei Gruppen teilen, nach dem Ergebnis der Sterilfiltrationsversuche mit je 50 ccm einer dichten *Prodigiosus*-Aufschwemmung (durchschnittlich 200—400 Millionen Keime im ccm).

1. Gruppe.

Filter, die stets unsteril filtrieren.

2. Gruppe.

Hier wechseln Filter, die stets steril filtrieren, mit solchen, die stets unsteril filtrieren, und anderen Filtern, die wechselnd einmal steril und dann unsteril filtrieren, ab.

3. Gruppe.

Von einem Standard-EP-Wert von 380 mm Hg aufwärts (dies entspricht nach der Formel von Bechhold einem Durchmesser von 2,0 $\mu$ abwärts) filtrierten alle Filter steril.

Filter mit einem Standard-EP-Wert von 445 mm Hg (entspricht einem Durchmesser von 1,7 $\mu$) werden als sterilfiltrierende Filter abgegeben. Dieser Wert liegt also noch um ganz sicher zu gehen um 0,3 $\mu$ tiefer.

Diese Versuche waren mit sehr dichten Bakteriensuspensionen vorgenommen worden. Es wurden nun einmal unsteril filtrierende Filter mit dünnen Suspensionen geprüft. Dabei ergab sich in Versuchsserien, bei denen Filtrationen dichter und dünner Suspensionen miteinander abwechselten, daß dichte Suspensionen stets unsteril filtrierten, dünne von 1400 bis 90 000 Keimen im ccm stets steril. Es ist dies auf die Adsorption der verhältnismäßig wenigen Keime an der Porenwand zurückzuführen.

Je nach dem Filtrationsergebnis beim Filtrieren dichter und dünner Bakterienaufschwemmungen (wobei hier zunächst einmal nur sehr große Keimgehaltsdifferenzen berücksichtigt sein sollen) teilen wir die Bakterienfilter in vier Gruppen.

1. Weite Filter. Bei dicker und dünner Aufschwemmung unsteril. Die Filterporen sind so weit, daß Keime auch einer dünnen Suspension zum Teil an den Porenwänden vorbeigeführt werden und in das Filtrat gelangen.

2. Mittelweite Filter. Dünne Suspension steril, dichte unsteril. Die Poren sind schon so eng, daß bei der dünnen Suspension alle Keime an den Porenwänden haften bleiben. Sind die Wände abgesättigt, so können bei einer dichten Suspension Keime noch hindurchtreten.

3. Enge Filter. Dünne und dichte Suspension steril. Nach Absättigung der Porenwand ist das verbleibende Lumen zu eng, um Keime passieren zu lassen. Diese Filter sind zur Bak-

terienfiltration am besten geeignet (indirekte Siebwirkung).

4. Sehr enge Filter. Für dünne und dichte Suspension steril. Die Poren sind kleiner als die abzufangenden Bakterien (direkte Siebwirkung).

Versuche an Chamberland-Kerzen, sowohl Messungen nach der Standardmethode als auch bakteriologische Untersuchungen, zeigten, daß die von der Herstellerfirma vorgenommene Gruppeneinteilung in $L_1$ bis $L_{13}$ nicht streng eingehalten wird. Es fanden sich Kerzen, die sowohl bakteriologisch als auch nach der Standardmethode vollkommen aus ihrer Gruppe herausfielen.

Der neue Prüfschein des Jenaer Glaswerks für Bakterienfilter wird den EP-Wert nach der Standardmethode in mm Hg enthalten, aus diesem Druckwert wird ein Durchmesserwert in $\mu$ nach der Bechhold'schen Formel ausgerechnet und unter allem Vorbehalt angegeben, z. B.: Standard-EP-Wert unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Prüfflüssigkeit ($\alpha = 25{,}68$ dyn pro cm) 625 mm Hg, entspricht nach der Bechhold'schen Formel einem maximalen Porendurchmesser von 1,21 $\mu$.

Ein mittlerer Porendurchmesser wird nicht mehr angegeben. Seine Bestimmung ist ziemlich willkürlich, er wurde berechnet aus dem Quecksilberdruck bei gleichmäßigem Gasen der Filterplatte.

Für die Sterilfiltration ist nur der maximale Porendurchmesser bzw. der Standard-EP-Wert maßgebend. Die Beurteilung der Filtrationsleistung, der neben der Sterilfiltration wichtigsten Eigenschaft eines Filters, soll ermöglicht werden durch eine auch im neuen Prüfschein vorgesehene Angabe über die Filtrationszeit für eine bestimmte Menge Wasser.

## Zusammenfassung.

1. Es wird festgestellt, daß das Blasendruckverfahren nicht gestattet, einen Durchmesserwert für die maximale Pore eines Filters anzugeben. Die aus dem Blasendruck errechneten Werte liegen zu niedrig.

Es wird die Abhängigkeit des aus den Ergebnissen des Blasendruckverfahrens errechneten Durchmesserwertes für Kapillaren und Filterporen von der Art und Zeit des Druckanstiegs gezeigt.

2. Es wird eine Standard-Meßapparatur beschrieben, die gestattet, stets mit dem gleichen konstanten Druckanstieg zu arbeiten, und den Druck in einem bestimmten Augenblick zur bequemen Ablesung zu fixieren. Diese Anordnung wird zur Prüfung der Schott-Filter in dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen. zukünftig als Standardmethode verwandt werden.

3. Auf Grund bakteriologischer Versuche, bei denen der Keimgehalt der Prüfsuspension als wesentlich für das Filtrationsergebnis erkannt wurde, wird eine Begrenzung der für Sterilfiltrationen bestimmten Filter nach ihrem Standard-EP-Wert ermittelt.

## Diskussionsbemerkungen:

B. Wurzschmitt (Ludwigshafen): Man kann für bestimmte Bakterienaufschlämmungen nicht eine ganz bestimmte zahlenmäßige Festlegung der erforderlichen Porenweite der Bakterienfilter angeben, oberhalb deren ausschließlich +- und unterhalb deren ausschließlich —-Filtrate erhalten werden, wenn man einmal mit sehr dünnen und ein anderes Mal mit sehr dicken Aufschlämmungen arbeitet. Bei dünnen Aufschlämmungen sind schon Filter sterilfiltrierend, die bei stärkeren Aufschlämmungen nicht steril filtrieren. Vortragender erklärt das einmal aus der Adsorption an den Grenzflächen der Poren und anderseits durch die verschiedenen Größen der Bakterien und die Möglichkeit des Durchgehens der Bakterien in verschiedener Lage, z. B. bei Stäbchen. Der Diskussionsredner stellt die Frage, ob es möglich ist, den Anteil der zwei verschiedenen Faktoren zahlenmäßig dadurch zu erfassen, daß man vor Anstellung der eigentlichen Versuche mit kleinen und großen Bakterienkonzentrationen, durch eine Filtration starker Aufschlämmungen vollständige Adsorptionsbeladung der Grenzflächen erzielt, dadurch diesen Faktor ausscheidet und nun den Einfluß des andern quantitativ erfassen kann.

H. Knöll (Frankfurt a. M.): Es ist vielleicht möglich, noch den Anteil verschiedener Faktoren zahlenmäßig auseinanderzuhalten. Die experimentellen Schwierigkeiten sind jedenfalls außerordentlich groß.

H. Schoenherr (Ludwigshafen): Einfluß der Gasart; Verwendung von anderen Meßgasen bei der Größenbestimmung der Kapillaren, etwa Verwendung von Wasserstoff oder Kohlensäure könnte zu realeren Werten führen. Die in den Versuchen angewandten Meßgase (Luft und Sauerstoff) brauchen nicht den günstigsten Wert zu liefern. Einfluß der Temperatur?

H. Knöll (Frankfurt a. M.): Die Verwendung von Luft und Sauerstoff führte beim Einsetzen des LP-Wertes in die Gleichung zu Werten, die mit den mikroskopisch gemessenen gut übereinstimmen. Die Temperaturabhängigkeit der Kapillaritätskonstante schließt, wie Versuche bei verschiedenen Temperaturen bewiesen, die nötige Korrektur ein.

E. Manegold (Dresden): Welche Erklärung haben Sie für die von Schlesinger gemachte Beobachtung, daß nach Durchbruch der Luft durch ein Filter der Luftdurchtritt anhält, wenn man den treibenden Druck unter den Gleichgewichtsdruck sinken und ihn bis auf den Überdruck Null abfallen läßt?

*Soeben erschien:*

# Die Eiweißkörper des Blutplasmas

Unter Mitarbeit von

**H. Bennhold** (Hamburg), **G. v. Farkas** (Budapest), **T. Geill** (Kopenhagen), **T. Hafström** (Stockholm), **E. B. Hatz** (Szeged), **R. Jürgens** (Berlin), **K. Klinke** (Breslau), **A. Korányi** (Szeged), **E. Kylin** (Jönköping), **R. E. Liesegang** (Frankfurt am Main), **St. Rusznyák** (Szeged)

Herausgegeben von

Doz. Dr. **H. Bennhold**
Leitender Oberarzt der II. Med. Abteilung des Allgem. Krankenhauses St. Georg, Hamburg

Dr. **E. Kylin**
Direktor des Centrallasarettets Jönköping-Schweden

Prof. Dr. **St. Rusznyák**
Direktor der Medizinischen Universitäts-Klinik Szeged-Ungarn

X, 470 Seiten. Mit 59 z. T. farbigen Abbildungen. (1938)
Brosch. RM. 38.—, Ganzleinen RM. 40.—

*Näheres siehe Seite 2—5*

# Chemie und Physiologie des Eiweißes

3. Frankfurter Konferenz für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit am 2. und 3. Juni 1938

Herausgegeben von

Dr. **F. Laibach**
o. Professor für Botanik
Frankfurt a. M.

Dr. **R. Otto**
Geh. Med.-Rat, Direktor d. Staatl. Instituts f. exper. Therapie u. des Chemotherap. Forschungsinstituts Georg-Speyer-Haus
Honorarprofessor f. d. med. Fakultät
Frankfurt a. M.

Dr. **K. Felix**
o. Prof. für vegetative Physiologie
Frankfurt a. M.

[redacted]. (1938). Preis [redacted] RM [redacted]9.—

XII, 203 Seiten.

*Näheres siehe Seite 6—7*

**VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF - DRESDEN UND LEIPZIG**

*Sept. 1938*

*Zu beziehen durch jede Buchhandlung!*

# Die Eiweißkörper des Blutplasmas

Unter Mitarbeit von **H. Bennhold** (Hamburg), **G. v. Farkas** (Budapest), **T. Geill** (Kopenhagen), **T. Hafström** (Stockholm), **E. B. Hatz** (Szeged), **R. Jürgens** (Berlin), **K. Klinke** (Breslau), **A. Korányi** (Szeged), **E. Kylin** (Jönköping), **R. E. Liesegang** (Frankfurt a. M.), **St. Rusznyák** (Szeged)

Herausgegeben von


**Doz. Dr. H. Bennhold**
Leitender Oberarzt d. II. Med. Abteilg. d. Allgem. Krankenhauses St. Georg, Hamburg

**Dr. E. Kylin**
Direktor des Centrallasarettets Jönköping-Schweden

**Prof. Dr. St. Rusznyák**
Direktor d. Med. Universitäts-Klinik Szeged-Ungarn



X, 470 Seiten. Mit 59, z. T. farbigen Abbildungen. (1938)

Brosch. RM. 38.—, Ganzl. RM. 40.—


---

*Der Erforschung der Plasmaeiweißkörper kommt eine große physiologische und klinische Bedeutung zu. Eine Menge von physikalisch-chemischen Einzelbetrachtungen liegt vor, ohne jedoch in ihren Beziehungen zu den wichtigen biologischen Vorgängen geklärt zu sein. Es ist deshalb an der Zeit, dieses Material ordnend zusammenzutragen, experimentelle Widersprüche zu klären und methodische Nachprüfungen anzuregen. Damit stellt dieses Buch den Anfang des Aufbaues einer Synthese dar, wobei den Funktionsfragen ein verhältnismäßig großer Raum eingeräumt wird. Übergeordnete Gesichtspunkte für das vorliegende Tatsachenmaterial werden gefunden und ein Vergleich klinischer Einzelbeobachtungen und experimenteller Daten wird vorgenommen. Die noch bestehenden Widersprüche oder Lücken bieten der weiteren Forschung Anregung und Ansporn.*

*Angesichts der Vielseitigkeit des Problems und der mannigfachen Beziehungen zu anderen Wissenschaftsgebieten war diese zusammenfassende Bearbeitung nur möglich unter Mitwirkung einer größeren Anzahl namhafter Autoren. So ist hier eine, im wahrsten Sinne des Wortes, Gemeinschaftsarbeit entstanden, die zu einer zusammenfassenden Darstellung der Plasmaeiweißforschung führt. Da sich das Buch in erster Linie an Biologen wendet, ist die rein chemische Seite nur so weit behandelt, als es zum Verständnis der biologischen Grundvorgänge notwendig ist.*

---

## Aus dem Inhalt:

### A. Allgemeiner Teil.


1. **Physikochemische Grundbegriffe.** Von Dr. Dr. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.) . . . . .
   - *I. Bedeutungen der Eiweiße des Blutes* . . . . .
   - *II. Zur Chemie und Physik der Bluteiweißstoffe* . . . . .
2. **Physiologische Grundbegriffe.** Von Dr. Eskil Kylin (Jönköping). Mit 1 Abbildung . . . . .
   - *I. Einleitung* . . . . .
   - *II. Gegenwärtige Kenntnisse der Physikochemie der Plasmaeiweißkörper* . . . . .
   - *III. Zusammenfassung der physiologischen Grundbegriffe der Plasmaeiweißkörper* . . . . .

**(Inhalt)**

3. **Der Ursprung der Plasmaeiweißkörper.** Von Prof. Dr. Rudolf Jürgens (Berlin). Mit 6 Abbildungen . . . . . .
*I. Einleitung und Literaturübersicht* . . . . . .
*II. Umwandlungshypothesen* . . . . . .
*III. Klinische Beobachtungen über die Herkunft der Bluteiweißkörper* .
*IV. Experimentelle Untersuchungen über die Herkunft der Bluteiweißkörper* . . . . . .
*V. Klinische und experimentelle Untersuchungen über das Eiweiß des Knochenmarks* . . . . . .
*VI. Wanderung der Plasmaeiweißkörper durch die Gefäßwände* . . .
*VII. Zusammenfassung* . . . . . .

4. **Bestimmungsmethoden der Bluteiweiße.** Von Dr. Ella B. Hatz (Szeged) . . . . . .
*I. Einleitung* . . . . . .
*II. Allgemeines über die Bluteiweißkörpergruppen und über ihre Trennung*
*III. Allgemeines über die zur Bestimmung geeigneten Blutproben* . . .
*IV. Bestimmungsmethoden* . . . . . .

5. **Über die Fällungen der Blutproteine.** Von Priv.-Doz. Dr. Torben Geill (Kopenhagen). Mit 4 Abbildungen . . . . . .
*I. Reversible und irreversible Proteinfällungen* . . . . . .
*II. Fällung mit den Salzen der leichten Metalle (Aussalzung)* . . . .
*III. Fällung mit den Salzen der Schwermetalle* . . . . . .

6. **Der Kolloiddruck des Blutes.** Von Dr. G. von Farkas (Budapest). Mit 16 Abbildungen . . . . . .
*I. Physikalisch-chemische Grundlagen* . . . . . .
*II. Physiologie und Pathologie* . . . . . .
*III. Pharmakologisches* . . . . . .
*IV. Die Regulation des Kolloiddruckes des Blutes* . . . . . .

7. **Die Vehikelfunktion der Bluteiweißkörper.** Von Doz. Dr. H. Bennhold (Hamburg). Mit 19 zum Teil farbigen Abbildungen im Text und auf 3 Tafeln . . . . . .
*I. Kurzer Überblick über die Regulationsmechanismen der allgemeinen Blutversorgung* . . . . . .
*II. Geregelte Blutzufuhr bedeutet noch keineswegs geregelte Transportbeziehungen. Definition des Begriffes „Transportapparat“* . . . .
*III. Wichtigkeit der Einführung von Vehikeln in den Transportapparat*
*IV. Die Plasmaeiweißkörper als Vehikel* . . . . . .

## B. Klinischer Teil.

1. **Normale und pathologische Eiweißgrenzwerte.** Von Dr. Ella B. Hatz und Doz. Dr. Andreás Korányi (Szeged) . . . . . .
*I. Normalwerte* . . . . . .
*II. Pathologische Werte* . . . . . .

2. **Plasmaeiweiße und Ödem.** Von Prof. Dr. Stefan Rusznyák (Szeged). Mit 6 Abbildungen . . . . . .
*I. Einleitung* . . . . . .
*II. Veränderungen der Bluteiweiße bei Ödemkranken* . . . . . .
*III. Die Veränderungen des kolloidosmotischen Druckes beim Ödem* .
*IV. Die Entstehung des Ödems als Folge der Hypoonkie* . . . . . .

(Inhalt)

*V. Das Verhältnis vom kolloidosmotischen und Kapillardruck bei normalen und pathologischen Zuständen*
*VI. Die Permeabilität der Kapillarwand*
*VII. Der Gewebsfaktor*
*VIII. Die Lipoide*
*IX. Salze und Wasser*
*X. Lymphwege*
*XI. Elektrische Potentiale*
*XII. Zusammenfassung*

3. **Plasmaeiweißkörper und Albuminurie.** Von Doz. Dr. Andreás Korányi (Szeged). Mit 3 Abbildungen

*I. Einleitung*
*II. Albuminurien bei verschiedenen Zuständen und Erkrankungen*
*III. Die nephrotischen Albuminurien*
*IV. Die Ausscheidung von artfremdem Eiweiß*

4. **Serumeiweiß und serologische Reaktionen.** Von Doz. Dr. Karl Klinke (Breslau)

*I. Einleitung*
*II. Entstehung der Antikörper*
*III. Spezifität der Immunreaktion*
*IV. Antigen-Antikörper-Reaktion*
*V. Der Antikörper und seine Beziehungen zum Serumeiweiß*
*VI. Ist der Antikörper spezifisch verändertes Globulin?*
*VII. Beteiligung nichteiweißartiger Stoffe an der Antikörperfunktion*
*VIII. Die Erstreaktion*

5. **Pathologische Eiweißreaktionen im Blute.** Von Dr. Eskil Kylin (Jönköping). Mit 3 Abbildungen

*I. Historische Einleitung*
*II. Die Senkungsreaktion der roten Blutkörperchen*
*III. Takatas Sublimatfuchsinreaktion am Blutserum.* Von Dr. med. Torsten Hafström (Stockholm)
*IV. Formolgelreaktion*
*V. Gewisse andere Eiweißreaktionen im Blute*
*VI. Zusammenfassung über die pathologischen Eiweißreaktionen im Blute*

6. **Plasmaeiweiß und Blutgerinnung.** Von Doz. Dr. med. Karl Klinke (Breslau)

*I. Einleitung*
*II. Vorgerinnung*
*III. Hauptgerinnung*
*IV. Der Retraktionsvorgang*

7. **Zusammenfassung über die Bedeutung der Plasmaeiweiße für die Klinik.** Von Dr. Eskil Kylin (Jönköping). Mit 1 Abbildung

*I. Die Einteilung der Plasmaeiweißkörper*
*II. Bildungsstätte*
*III. Die physiologische Aufgabe der Plasmaeiweißkörper*
*IV. Die Krankheiten des Organs „der Plasmaeiweißkörper"*
*V. Hyperproteinämie als Allgemeinsymptom*

**Namenverzeichnis**
**Sachverzeichnis**

# Aus dem Vorwort.

Jedes junge Forschungsgebiet kommt einmal in ein Stadium, wo eine Übersicht geschaffen werden muß über die erhobenen Einzelbefunde und wo auch der Versuch gewagt werden muß, aus den gesammelten Einzelbeobachtungen eine Synthese zu schaffen. Goethe hat dieses — allerdings im Hinblick auf sehr viel allgemeinere Fragen — folgendermaßen formuliert: „Es ist nicht genug, daß wir bei Beobachtung der Natur das analytische Verfahren anwenden; das heißt, daß wir aus einem irgend gegebenen Gegenstande soviel Einzelheiten als möglich entwickeln und sie auf diese Weise kennenlernen, sondern wir haben auch eben diese Analyse auf die vorhandenen Synthesen anzuwenden, um zu erfassen, ob denn auch richtig, ob der wahren Methoden gemäß verfahren worden. Ein Jahrhundert, das sich bloß auf die Analyse verlegt und sich vor der Synthese gleichsam fürchtet, ist nicht auf dem rechten Wege. Denn nur beide zusammen wie Aus- und Einatmen, machen das Leben der Wissenschaft."

In diesem Stadium scheint uns heute die Erforschung der Plasmaeiweißkörper angelangt zu sein. Eine große Menge von physikalischen und chemischen Einzelbeobachtungen liegt vor, oft ohne jede Beziehung zu den uns Ärzten doch vor allem wichtigen biologischen Vorgängen und Fragen. Es erscheint jetzt an der Zeit, das große vorliegende Material einmal ordnend zusammenzutragen und die sich zeigenden experimentellen Widersprüche als solche herauszustellen, um zu methodischen Nachprüfungen anzuregen. — Schließlich muß jetzt aber auch mit dem Aufbau der Synthese begonnen werden; bei den meisten biologischen Forschungsgebieten beginnt diese Synthese mit der Frage nach der Funktion im gesunden und kranken Organismus. So mußte denn auch den Kapiteln, die sich mit Funktionsfragen beschäftigen, ein verhältnismäßig großer Raum gegeben werden. Naturgemäß haftet ihnen mancherlei Hypothetisches an. Aber es müssen für das große Material von Tatsachen übergeordnete Gesichtspunkte gefunden werden; das Kraftfeld einer Idee oder Vorstellung muß sie ausrichten, wie ein magnetisches Kraftfeld die völlig regellosen, amorphen Eisenfeilspäne zu einer harmonischen Figur zusammenlagert. Dann wird es auch am klarsten sichtbar, wo das Hypothesengebäude noch weiterer Stützung bedarf und zu welchen neuen Fragen und Problemen es anregt. Andererseits zeigt es sich auch, wo klinische Einzelbeobachtungen oder experimentelle Daten sich in das Gesamtbild nicht recht einordnen lassen. Diese Widersprüche und die Lücken der Erkenntnis, die so aufgedeckt werden, sind dann der Ansporn und Ausgangspunkt für neue Forscherarbeit und neuen wissenschaftlichen Fortschritt.

Da das Buch sich hauptsächlich an Kliniker, Physiologen und Pharmakologen wendet, wurden in erster Linie biologische und klinische Fragen behandelt. Die rein chemische Seite wurde nur soweit dargestellt, als dies zum Verständnis der biologischen Grundvorgänge notwendig war.

# Chemie und Physiologie des Eiweißes

3. Frankfurter Konferenz
für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit
am 2. und 3. Juni 1938

Herausgegeben von


Dr. **F. Laibach**
o. Professor für Botanik
Frankfurt a. M.

Dr. **R. Otto**
Geh. Med.-Rat, Direktor d. Staatl. Instituts f. exper. Therapie u. des Chemotherap. Forschungsinstituts Georg-Speyer-Haus
Honorarprofessor i. d. med. Fakultät
Frankfurt a. M.

Dr. **K. Felix**
o. Prof. für vegetative Physiologie
Frankfurt a. M.



XII, 203 Seiten (1938). Kart. RM. 9.—


*Das Thema der 3. Frankfurter Konferenz „Chemie und Physiologie des Eiweißes" fand, wie die große Teilnahme an dem Kongreß zeigte, stärkstes Interesse. So wird auch diesem wortgetreuen Bericht, der neben den Referaten auch die Diskussionsbemerkungen bringt, bei den Ärzten und Naturwissenschaftlern im In- und Ausland große Beachtung geschenkt werden. Die einzelnen Vorträge geben einen klaren Überblick über den gegenwärtigen Stand der Chemie des Eiweißes und zeigen, welchen Anteil es an den verschiedenen physiologischen Funktionen hat. Die Erforschung des Eiweißes ist für die menschliche und tierische Physiologie von grundlegender Bedeutung, werden doch die wichtigsten Funktionen und Regulationen hierdurch beeinflußt, so daß der vorliegende Bericht ein wichtiger Baustein in der Erforschung der Grenzen naturwissenschaftlich-medizinischer Erkenntnisse darstellt. In den Referaten wird schließlich auch ein aufschlußreicher Einblick in die Versuche zur Erzeugung eiweißreicher Nahrungsmittel gegeben.*

## Aus dem Inhalt:


**Die Struktur des Eiweißes als Grundlage für sein physiologisches Verhalten.** Von Prof. Dr. K. Felix, Institut für vegetative Physiologie (Städtisches Chemisch-Physiologisches Institut) der Universität Frankfurt a. M

**Wirksame Eiweiße und Peptide, Proteohormone.** Von Prof. Dr. Dr. W. Dirschel, Institut für vegetative Physiologie (Städtisches Chemisch-Physiologisches Institut) der Universität Frankfurt a. M.

**Versuche über Übertragung der Hitzedenaturierung.** Von Prof. Dr. P. Rondoni, Institut für experimentelle Pathologie der Universität Mailand.

**Einfluß des Eiweißes auf die Wirkung von Arzneimitteln.** Von Prof. Dr. H. Gremels, Pharmakologisches Institut der Universität Marburg.

**Das Bluteiweiß als Transportorgan.** Von Dozent Dr. H. Bennhold, II. Medizinische Abteilung des Allgemeinen Krankenhauses St. Georg, Hamburg.

**Eiweiß als Bestandteil von Fermenten.** Von Dr. Th. Wagner-Jauregg, Chemotherapeutisches Forschungsinstitut „Georg Speyer-Haus", Frankfurt a. M.

**Die Spezifität des Eiweißes und die Abwehrfermente.** Von Geheimrat Prof. Dr. Emil Abderhalden (Halle a. S.), Physiologisches Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

**Unspezifische Eiweißtherapie.** Von Prof. Dr. Wolfgang Weichardt, Wiesbaden.

**Eiweiß als Antigen.** Von Prof. Dr. R. Prigge, Staatliches Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M.

**Eiweiß, Anaphylaxie und Allergie.** Von Geh. Med.-Rat Prof. Dr. R. Otto, Staatliches Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M.

**Zur Frage der Ammoniakentgiftung in der Pflanze.** Von Prof. Dr. K. Wetzel, Institut für Landwirtschaftliche Botanik der Universität Berlin.

**Die Synthese von Alkaloiden aus Aminosäuren in der Pflanze.** Von Prof. Dr. C. Schöpf, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

**Eiweißbausteine und -abbauprodukte als Wirkstoffe im Pflanzenreich.** Von Prof. Dr. F. Laibach, Botanisches Institut der Johann-Wolfgang-von-Goethe-Universität zu Frankfurt a. M.

**Über die Züchtung eiweißreicher Hefe.** Von Prof. Dr. Hermann Fink, Institut für Gärungsgewerbe der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Berlin.

**Beziehungen der Antikörper zu den verschiedenen Eiweißfraktionen des Serums.** Von Prof. Dr. K. Laubenheimer, Staatliches Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M.

**Eiweißreiche Kulturpflanzen: Süßlupinen und Sojabohnen.** Von Dr. R. von Sengbusch, Luckenwalde.

**Das Eiweiß in der menschlichen Ernährung.** Von Prof. Dr. W. Heupke, Medizinische Universitäts-Poliklinik in Frankfurt a. M.

**Verwertung der Aminosäuren im Tierkörper.** Von Dr. K. Zorn, Institut für vegetative Physiologie der Universität Frankfurt a. M.

**Über den Abbau von α-Amino-β-oxybuttersäure durch überlebendes Nierengewebe.** Von Dozent Dr. Richard Stöhr, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität Innsbruck.

# Kolloidchemie der Eiweißkörper

Von

**Wo. Pauli** (Wien) und **E. Valkó** (Ludwigshafen)

2., völlig neubearbeitete Auflage

*(„Handbuch der Kolloidwissenschaft" Band 6)*

VIII, 353 Seiten, mit 152 Abb. u. 21 Tabellen. (1933). RM. 28.—, geb. RM. 30.—

INHALT: 1. Physikalische Chemie der Aminosäuren und der Polypeptide — 2. Chemie der Eiweißkörper — 3. Das Gleichgewicht Eiweiß-Proton — 4. Die Ionisation der Eiweißsalze — 5. Die isoelektrische und isoionische Reaktion der Eiweißkörper — 6. Ionenbindung an Eiweiß in Neutralsalzlösungen — 7. Die Löslichkeit der Eiweißkörper — 8. Die Denaturierung der Eiweißkörper — 9. Röntgenstruktur der Eiweißkörper — 10. Die elektrolytische Beweglichkeit der Eiweißionen — 11. Hydratation der Proteine — 12. Der osmotische Druck der Eiweißlösungen — 13. Das Zentrifugieren der Eiweißlösungen und das Molekulargewicht — 14. Die Quellung der Eiweißkörper — 15. Die innere Reibung der Eiweißlösungen — 16. Die Dielektrizitätskonstante der Eiweißlösungen — 17. Optische Eigenschaften der Eiweißlösungen — 18. Die Oberfläche von Eiweißlösungen — 19. Die Wechselwirkung von Eiweißkörnern mit Kolloiden.

*Es besteht wohl kein Zweifel, daß die Bearbeitung dieser neuen Monographie des Ostwaldschen Handbuches kaum besseren Händen hätte anvertraut werden können. Man ist überrascht, wieviel die Autoren auf etwa 300 Seiten zu sagen verstehen — und in welch kritisch zusammengefaßter, geordneter und fließender Darstellung! ... Die Behandlung ist theoretisch klar, ohne irgendwie einseitig zu sein. Wo es nötig ist, wird die Fülle des Stoffes durch gut angelegte Tabellen gebändigt. Literaturverzeichnisse am Schluß des Buches helfen dazu, das Buch für den Forscher zum schwer entbehrlichen Nachschlagewerk für ihm gut bekannte Abschnitte, zur klaren Informationsquelle für ihm weniger bekannte Teile der Kolloidchemie der Eiweißkörper zu machen.*
*Berichte für die gesamte Biologie.*

*Für den wissenschaftlich arbeitenden Arzt wird das Werk eine notwendige Ergänzung zu den bisher erschienenen Veröffentlichungen über Eiweißkörper bedeuten, als Nachschlagebuch im Laboratorium wird es unentbehrlich sein.* *Zentralblatt für innere Medizin.*

---

# Die physiologische und klinische Bedeutung des Blutammoniaks

Von

Dr. **L. Stanojević**

Innere Propädeutische Klinik der Universität Belgrad

Mit einem Vorwort von

Professor Dr. F. Volhard

Direktor der Medizinischen Universitätsklinik in Frankfurt a. M.

VIII, 64 Seiten, mit 3 Abbildungen. (1938). RM. 6.—

**Hauptkapitel des Inhalts:**

**Die Bestimmungsmethoden des Blutammoniaks. — Kritik der Methoden der Blutammoniakbestimmung. — Die Bedeutung des Blutammoniaks in der Physiologie. — Die Bedeutung des Blutammoniaks in der Pathologie. — Schlußbetrachtungen. — Schrifttum. — Register.**

*Dieses Werk bringt auf dem so oft diskutierten Gebiete des Blutammoniaks wertvolle Anregungen und erweiterte Gesichtspunkte. Verf. beginnt mit einer kritischen Betrachtung der Blutammoniakbestimmungen und bringt dann anschaulich die physiologische Bedeutung des Blutammoniaks mit Schilderung der an der Bildung des Blutammoniaks beteiligten Faktoren (Leber, Nieren, Lunge, Muskel usw.).... Ebenso ist eine kurze Übersicht der pathologischen Ursachen gegeben bei Erkrankungen der an der Bildung des Blutammoniaks beteiligten Organe. Bei der großen Anzahl von Versuchen und Arbeiten über Bedeutung und Entstehung des Blutammoniaks, welche mit vielfach unzulänglichen Mitteln gemacht wurden, stellt dieses sowohl die physiologische wie auch die klinische Bedeutung des Blutammoniaks behandelnde Werk von Stanojević eine Zusammenstellung der neuesten Gesichtspunkte auf diesem Gebiete vor.*
*Wiener Medizinische Wochenschrift.*

---

## Verhandlungen d. Deutschen Gesellschaft für Kreislaufforschung

## Blut

(3. Tagung Dresden 1930). XVI. 150 Seiten. 39 Abbild. im Text und auf 2 Tafeln. RM. 13.50. ***Hauptreferate:*** **K. Bürker** (Gießen): Ueber Gesetzmäßigkeiten im erythrozytären System — **J. Lindhard** (Kopenhagen): Ueber die Verwendung der Kreislaufbestimmungen in der Klinik.

*In 2 Referaten (Bürker und Lindhard) und 17 Vorträgen sind die brennenden Kreislauffragen behandelt. ... Physiologie und Pathologie reichen sich dabei in glücklicher Weise die Hand. In der engen Zusammenarbeit der normalen und pathologischen Zweige des Spezialgebietes liegt der unbestreitbare Wert der kleineren fachwissenschaftlichen Kongresse.*

*Zeitschrift f. Kreislaufforschung.*

## Thrombose und Embolie

(7. Tagung Bad Kissingen 1934). XX, 326 Seiten. 65 Abb. und 8 farbige Tafeln. RM. 15.—. ***Hauptreferate:*** **L. Aschoff** (Freiburg): Thrombose und Embolie (theoret.) — **P. Morawitz** (Leipzig): Thrombose (klin.) — **L. Nürnberger** (Halle): Thrombose und Embolie in Geburtshilfe und Gynäkologie.

*Äußerlich fallen bei diesem Buch das gute Papier, der gute Druck und die vorzüglichen Abbildungen und Tafeln auf. Inhaltlich ist das Buch einer erschöpfenden Monographie ähnlich. Auf 256 Seiten werden Vorträge, wissenschaftliche Arbeiten, statistische Tabellen und das ganze Schrifttum über die Fragen der Embolie und Thrombose wiedergegeben. Es kommen nicht nur die bedeutendsten Forscher zu Wort, sondern es werden diese beiden Probleme auch von allen Seiten erörtert, vom anatomischen, physiologischen, experimentellen, klinischen, tierärztlichen, erbbiologischen Standpunkte aus.* *Fortschritte d. Medizin*

---

## Thrombose und Embolie in kolloidchemischer Betrachtung

**Neue therapeutische Wege.** Von Priv.-Dozent Dr. **H. Lampert,** Direktor des Universitätsinstituts für Quellenforschung u. Bäderkunde u. Chefarzt am Allgem. Krankenhaus Bad Homburg v. d. H. (Sonderabdruck aus der *Medizinischen Kolloidlehre,* herausgegeben von L. Lichtwitz, R. E. Liesegang und K. Spiro.) 32 Seiten, 9 Abbildungen und 1 farbige Tafel. (1933). RM. 3.60

Aus dem Inhalt: **I. Synärese:** a) Begriff und Wesen der Synärese. — b) Einfluß der Grenzflächen der Gefäßwandung. — c) Einfluß der Grenzfläche Luft—Gel. — d) Richtung der Synärese durch die Grenzflächen. — e) Einfluß der Größe des Gefäßdurchmessers. — f) Einfluß anderer physikalischer Faktoren. — g) Einfluß von zugesetzten Salzen. — h) Einfluß von zugesetztem Wasser. — i) Einfluß von Thrombozyten. — k) Einfluß zugesetzter organischer Flüssigkeiten und pulverisierter Gewebe. — l) Klinische Untersuchungen. — **II. Thrombose.** — **III. Embolie.** — Prophylaxe und Therapie von Thrombose und Embolie.

*... es wird so mit Erfolg versucht, das klinische und pathologisch-anatomische Bild der Thrombose einer Erklärung näher zu bringen. Die Ausführungen des Verf. sind äußerst anregend. Sie eröffnen auch wertvolle Ausblicke für eine rationelle Prophylaxe und Therapie.* *Der Chirurg.*

*Die Lampert'sche Schrift enthält viele neue und anregende Gedanken zum Thrombose-Embolieproblem, die zweifelsohne bei weiterem Ausbau auch eine gewisse praktische Auswertung finden werden. Ihre Lektüre kann bei der großen klinischen Bedeutung des in Frage stehenden Problems und der instruktiven Darstellung nur warm empfohlen werden.* *Medizinische Welt.*

---

## Blutkrankheiten

Von Prof. Dr. **Heinrich Schlecht,** Leitender Arzt des Sanatoriums Altheide. *(Medizinische Praxis, Band 13.)* XII, 197 Seiten. Mit 13 Abbildungen und 2 farbigen Tafeln. (1932). Broschiert RM. 13.80, Ganzleinen RM. 15.—.

*Das schwierige Gebiet der Blutkrankheiten wird hier in guter und klarer Weise dargestellt. Der erste Abschnitt ist den Untersuchungsmethoden gewidmet, die in großer Vollständigkeit, einschl. der Bestimmung der Blutungszeit, der Gerinnungszeit, der Blutplättchenzählung usw. aufgeführt werden. Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der Morphologie des Blutes und der dritte und umfangreichste mit den Blutkrankheiten selbst. Zwei Tafeln am Schluß des Buches bringen farbige Darstellungen der Blutzellen und der wichtigsten Blutbilder. Wir haben hier also ein vollkommenes Lehrbuch der Hämatologie vor uns, so wie es der ärztliche Praktiker braucht.*

*Kartei der prakt. Medizin.*

*Dieser Leitfaden für die ärztliche Praxis bringt in besonders geschickter Weise die Technik der Blutuntersuchungen, soweit sie der Praktiker selbst ausführen wird, wobei eine kritische Würdigung der verschiedenen Techniken beigefügt ist. Die klinische Darstellung der Blutkrankheiten ist trotz ihrer Kürze sehr klar und instruktiv. Das Werk stellt ein Kompendium der klinischen Hamatologie im besten Sinne des Wortes dar und kann jedem Praktiker empfohlen werden.*

*Jb. für Kinderheilkunde.*

---

# Medizinische Kolloidlehre

## Physiologie, Pathologie u. Therapie in kolloidchemischer Betrachtung

Herausgegeben von

**Prof. Dr. L. Lichtwitz** New York — **Dr. Dr. R. E. Liesegang** Frankfurt a. M.

**Prof. Dr. K. Spiro †** Basel

XII, 1084 Seiten, mit 137 Abbildungen, 2 farbigen Tafeln. (1935)

RM. 70.—, Halbleder RM. 75.—.

INHALT: **I. Allgemeine Kolloidlehre in Beziehung zur Biologie und Pathologie.** 1. Einleitung (u. a Protoplasma, Altern, Assimilation, Speicherung) R. E. Liesegang. 2. Kolloidosmotischer Druck biologischer Flüssigkeiten Paul Meyer. 3. Oberflächenspannung F. Herčik 4. Permeabilität F. Leuthardt. 5. Konkrementbildung L. Lichtwitz und K. G Stern. 6. Immunität A. Klopstock. 7. Fermentwirkung K. G Stern. — **II. Medizin.** A. Organe und Systeme. 1. Haut O. Gans und F. Herrmann. 2. Auge F. P Fischer. 3 Knochensystem R. Bucher. 4. Gelenke (inkl. Arthritis deformans) C. Häbler. 5. Zähne W. Praeger. 6. a) **Blut,** b) **Blut-Hämolyse,** c) **Blutgerinnung** K. Klinke; d) **Thrombose und Embolie (Synärese)** H. Lampert; e) Lymphe K. Klinke; f) **Vehikelfunktion** H. H. Bennhold 7. Wasserhaushalt R. E Liesegang. 8. Niere R. E. Liesegang. 9. **Blutgefäße** J. Tannenberg. 10. Muskel (Herz) G. Boehm. 11. Magen, Darm R. E. Liesegang. 12. Leber und Galle K Hinsberg und Th. Wedekind. 13 Milz K Hinsberg und Th. Wedekind. 14. Lunge und obere Luftwege (Mundhöhle, Nase, Luftröhre, inkl. Inhalationstherapie) R. E. Liesegang. 15. Nervensystem R. E. Liesegang. B. Heilmittel und Gifte. 1. Kleinste Lebewesen und Desinfektion H Reichel. 2. Kolloide und kolloid wirkende Heilmittel E. Starkenstein. 3. a) Diätetik im Kindesalter K. Scheer. b) Diätetik der Erwachsenen W. Heupke und H. Lampert. 4. Strahlentherapie F. Dessauer und R. E. Liesegang. 5. Verbandsstoffe H. Moser. 6. Balneologie R. E. Liesegang. 7. Medizinische Kosmetik H. Süllmann. — **III. Untersuchungsmethoden.** 1. Labilitätsreaktionen A. Klopstock. 2. Wassermann-Reaktionen C. Lange. 3. Goldsol- und andere Liquor-Reaktionen C. Lange. 4. Nierenfunktionsprüfung F. Herrmann. 5. Histologische Technik K. Zeiger. — **IV. Schlußworte** (Zusammenfassung). 1. Innere Medizin L. Lichtwitz. 2. Kolloidchemie und Chirurgie C. Häbler. 3. Gynäkologie und Geburtshilfe J. Voigt.

*Die vorliegende Medizinische Kolloidlehre entstand aus der Überzeugung von der fruchtbaren Einwirkung kolloidchemischer Gesichtspunkte auf biologische, physiologische und rein medizinische Fragen. Wer die bislang erschienenen Lieferungen des Werkes studiert, ist in der Tat erstaunt, wieviele Probleme der allgemeinen und speziellen Pathologie und Therapie einer physikalischen und kolloidchemischen Betrachtung zugänglich sind und durch sie gefördert werden. Es war ein glücklicher Gedanke, darüber zusammenfassend zu berichten und so eine Lücke im biologischen Schrifttum auszufüllen. . . .*
*Zbl. f. d. ges. Neurologie.*

*Das vorliegende große Werk, von einem Kolloidchemiker, einem (leider inzwischen verstorbenen) Physiologen und einem Kliniker unter Mitwirkung von vielen Fachgenossen geleitet, erschöpft in gründlicher Weise die gestellte Aufgabe. . . . Alle Gebiete fanden zuständige Bearbeiter, und der Leser kann sich getrost der jeweiligen Führung anvertrauen. Es ist gerade ein Verdienst des Werkes, daß es nicht nur eine Sammlung von Tatsachen, sondern in ebenso großem Maße Anregung zur Weiterarbeit und Verständnis für die Probleme bringt.*
*Münchener Medizinische Wochenschrift.*

*. . . Daß aber in dem vorliegenden Werke klinische Fragestellungen und damit auch die Bedürfnisse des Arztes den leitenden Gesichtspunkt bilden, dafür sprechen schon die Namen der Herausgeber und Mitarbeiter, eine glückliche Kombination bekannter Kliniker und hervorragender Theoretiker . . .*
*Med. Klinik.*

# Kolloidchemie des Protoplasmas

Von

Dr. **W. W. Lepeschkin**

früher o. ö. Professor an der Universität Kasan,
jetzt Professor am Physiologischen Institut der Universität Wien

Zweite, erweiterte und vollständig umgearbeitete Auflage

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 47)*

XII, 244 Seiten, mit 29 Abbildungen im Text (1938)

RM. 18.—, geb. RM. 19.—

**Aus dem Inhalt:**

Erster Teil: Allgemeine Kolloidlehre der lebenden Materie. I. Vorbemerkungen. — II. Der Aggregatzustand der lebenden Materie. — III. Allgemeiner kolloidchemischer Bau der lebenden Materie. — IV. Zustandsänderungen des kolloiden Systems der lebenden Materie.
Zweiter Teil: Spezielle Kolloidchemie der lebenden Materie: I. Chemische Zusammensetzung der Intermizellarphase der lebenden Materie. — II. Veränderungen des dispersen Systems der lebenden Materie unter natürlichen Bedingungen. — III. Veränderungen des kolloiden Systems der lebenden Materie bei der Zell-Nekrobiose und Beschädigung. — IV. Tiefgreifende Veränderungen und Zerstörung des dispersen Systems der lebenden Materie, hervorgerufen durch äußere Eingriffe.

*Die Forschung auf dem Gebiete der Kolloidchemie hatte in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte zu verzeichnen. Das gleiche gilt von der Erforschung des Protoplasmas in kolloidchemischer Hinsicht. Lepeschkin ist wie wenige berufen, die Synthese von Erkenntnissen auf den beiden erwähnten Forschungsgebieten zu vollziehen. Jedermann, der auf irgendeinem Gebiet der Erforschung der Funktionen des Protoplasmas arbeitet, wird sich der Führung des Verf. auf dem an sich recht schwierigen Gebiet der Kolloidchemie der lebenden Materie mit Erfolg anvertrauen. Wie immer, wenn Beobachtungen, die in der unbelebten Natur gemacht worden sind, auf Vorgänge in lebenden Zellen übertragen werden, ergibt sich eine Fülle von Einzelbeobachtungen, und vor allen Dingen wuchern in großer Zahl Vorstellungen aller Art. Es ist notwendig, von Zeit zu Zeit die Spreu vom Weizen zu sondern, wieder festen Fuß auf Tatsachenmaterial zu fassen, um dann auf Grund gesicherter Erkenntnis neue Forschungen aufbauen zu können. Zu einer solchen Ausrodung gehören sehr große eigene Erfahrungen. Jedes von dem Verf. bearbeitete Kapitel spricht von solchen.... Ein ausführliches Autoren- und Sachverzeichnis beschließt das kleine Werk. Einer Empfehlung bedarf es nicht, es empfiehlt sich selbst durch die ausgezeichnete und leichtfaßliche Darstellung.* — *Zeitschrift für Altersforschung.*

---

# Elektrizität und Eiweiße

## insbesondere des Zellplasmas

Von

Dr. **Hans Pfeiffer**, Bremen

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 21)*

XII, 149 Seiten. Mit 7 Abbildungen. (1929)

RM. 9.—, gebunden RM. 10.20

Inhalt: Vorbemerkungen: 1. Grenzen und Möglichkeiten einer Elektrophysiologie der Biokolloide und speziell der Zelleiweiße. 2. Allgemeine Charakteristik der Eiweiße als Kolloide. — I. Die Vorgänge bei der elektrischen Beladung disperser Teilchen. II. Grundzüge des elektrischen Verhaltens disperser Eiweißteilchen. III. Grundlinien der Auswirkung elektrophysiologischer Erscheinungen am plasmatischen Eiweiß — Autoren- und Sachregister.

*Dem großen wissenschaftlichen Ziel, die experimentelle Zellenlehre mit der physikalisch-chemischen Forschung zu verknüpfen, dient das vorliegende Werk, indem es sich bewußt auf das allerdings besonders wichtige Kapitel der Elektrophysiologie beschränkt, für das der Verf. schon einige sehr wertvolle Beiträge geliefert hat. Nach eingehender Darlegung der Vorgänge bei der elektrischen Beladung disperser Teilchen werden die Grundzüge des elektrischen Verhaltens disperser Eiweißteilchen und die Grundlinien der Auswirkung elektrophysiologischer Erscheinungen am plasmatischen Eiweiß erörtert. Die Darstellung ist klar übersichtlich und leicht verständlich und bringt einen gründlichen und ziemlich vollständigen Überblick über die einschlägige Literatur der letzten 15 Jahre, auch der ausländischen; sie ist für den Physiologen insbesondere darum wertvoll, weil auch die botanische Literatur eingehender, als dies sonst zu geschehen pflegt, berücksichtigt wird.*
*Klinische Wochenschrift.*

---

*VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG*

## Die Globuline

Von Prof. Dr. **Mona Spiegel-Adolf.** *(Handbuch der Kolloidwissenschaft Band 4.)* XVI, 452 Seiten mit 68 Abb. und 300 Tab. (1930). RM. 29.50, geb. RM. 31.50.

*Während über die Eiweißsubstanzen eine ganze Reihe moderner Darstellungen vorliegen, existieren über Spezialkapitel daraus relativ nur wenige ausführliche Monographien. Es ist daher sehr dankenswert, daß innerhalb des von Wolf. Ostwald herausgegebenen Handbuchs der Kolloidwissenschaften Spiegel-Adolf die Globuline ausführlich behandelt. Sie ist um so mehr zu einer solchen Zusammenfassung geeignet, als sie seit Jahren gerade dieses Gebiet nach mannigfachen Richtungen hin, speziell aber nach physikalisch-chemischen Gesichtspunkten bearbeitet hat. Die Inhaltsübersicht enthält Chemie der Globuline, Globuline und Laugen, Säuren und Neutralsalze, Globuline und Schwermetallsalze, Kolloide und Biokolloide, die Globuline in Medizin und Biologie; es sind also nicht nur die kolloiden Eigenschaften der Globuline berücksichtigt, sondern auch die biologischen und serologischen Probleme.* *Schweizer Medizinische Wochenschrift.*

*Das Buch ist ganz vortrefflich und stellt einen wertvollen Behelf für Physiologen, Chemiker und Immunitätsforscher wie für den experimentellen medizinischen Forscher überhaupt dar.*
*Wien med. Wochenschrift.*

*Diese Monographie verdient unter den Medizinern einen möglichst großen Leserkreis zu finden. Für alle medizinischen Laboratorien und Kliniken, in denen an den genannten Fragen gearbeitet wird, dürfte das Buch als Führer geradezu unentbehrlich sein.* *Münch. med. Wochenschrift.*

## Lipoide und Ionen

**Eine allgemeine biologische und ärztliche Studie über die physiologische Bedeutung der Zell-Lipoide.** Von Prof. Dr. **Rudolf Degkwitz,** Universitäts-Kinderklinik Eppendorf, Hamburg. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 31.)* XVI, 323 Seiten. Mit 54 Abb. und 110 Tabellen. (1933). RM. 28.—, geb. RM. 29.20.

*Das vorliegende Werk kommt einem sicher vielfach gefühlten Bedürfnisse nach einer aufklärenden Darstellung der allgemein biologischen und ärztlichen Beleuchtung der Lipoide entgegen. Nach der theoretischen Seite gibt Degkwitz durch seine äußerst gründliche Behandlung der Grenzflächenkräfte und Grenzflächenenergien und der physikalischen Eigenschaften mehrphasiger lipoidhaltiger Systeme der Lipoidlehre eine gediegene, sehr moderne Grundlegung. Hierauf bauen sich die aufschlußreichen, gut belegten Betrachtungen über die biologisch so interessanten Lipoidantagonismen und über die Wirkung von Zell-Lipoiden auf Einzelzellen, Zellstaaten und Einzelorgane auf. Die reiche eigene Erfahrung des Autors tritt in den einschlägigen physiologischen und medizinischen Themen wirkungsvoll zutage. Wer sich eine zuverlässige, moderne Belehrung über die Lipoidprobleme erwerben will, findet sie in diesem Werke.* *Klinische Wochenschrift.*

## Oberflächenspannung in der Biologie und Medizin

Von Dr. med. et rer. nat. **Ferdinand Herčík.** Privatdozent an der Universität Brünn. Mit einem Begleitwort von Dr. Lecomte du Nouy Institut Pasteur, Paris. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 32.)* XII, 224 Seiten, mit 56 Abb. und 35 Tab. (1934). RM. 14.—, geb. RM 15.—.

Inhalt: I. Die Oberflächenspannung. — II. Die Methoden — III. Beeinflussung der Oberflächenspannung durch physikalische, chemische und biologische Vorgänge. a) Physikalische Wirkung. — b) Chemische Wirkung. — c) Biologische Wirkung. A. Normale biologische Faktoren. B. Pathologische Faktoren. — IV. Der Einfluß der Oberflächenspannung auf physikalische, chemische und biologische Vorgänge. a) Physikalische und chemische Erscheinungen. — b) Biologische Vorgänge.

## Fortschritte der Biochemie

Von Dr. med. Dr. rer. nat. **Felix Haurowitz,** Professor für physiol. Chemie an der Deutschen Universität in Prag. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 12, 26, 49)*

1925 erschien Band I, **Fortschritte der Biochemie (1914—1924)** XI, 148 S., mit 4 Abb. RM 6.—, geb RM. 7.20. 1932 erschien Band II, **Fortschritte der Biochemie (1924—1931)** X, 152 Seiten. RM. 11.—. geb. RM. 12,—.

1938 (Juli) erschien Band III. **Fortschritte der Biochemie (1931—1938)** 160 Seiten mit 3 Abb. RM. 12 —, geb. RM. 13 —.

## Allgemeine Chemie der Enzyme

Von Prof. Dr. **J. B. S. Haldane** (Cambridge) und Dr **Kurt G. Stern** (Berlin). Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. L. Michaelis (New York). *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 28)* XII, 367 Seiten, mit 38 Abbildungen und 35 Tabellen. (1932) RM. 22.—, geb. RM. 23 50.

*Von den zahlreichen bekannten Werken über Enzyme unterscheidet sich dieses Buch durch die neuartige Anordnung des Stoffes. Die Ergebnisse der Enzymforschung werden hier unter Verzicht auf strenge Systematik von einem allgemeineren Standpunkt aus betrachtet, vom Standpunkt der physikalischen Chemie. Viele Dinge erscheinen dadurch in neuem Licht, viele Lücken unseres Wissens werden offenbar. Sollte jemand Anregungen für notwendige enzymatische Arbeiten suchen, so findet er sie hier in großer Zahl.* *Kolloid-Zeitschrift.*

# Kolloidchemie der Stärke

Von Professor Dr. M. Samec, Laibach

*(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Band 2)*

XX, 509 Seiten, mit 51 Abbildungen und 286 Tabellen. (1927)

RM. 27.—, geb. RM. 28.80

*Der durch seine chemischen und kolloidchemischen Arbeiten über Stärke bekannte Forscher bringt aus einer außergewöhnlichen Literaturkenntnis schöpfend, eine überaus gründliche und umfassende Zusammenstellung der experimentellen und theoretischen Ergebnisse der Stärkeforschung. Wenn auch, dem Titel des Werkes entsprechend, die kolloidchemischen Gesichtspunkte betont sind, so sind doch auch die rein chemischen Konstitutionsfragen in zwei einleitenden Kapiteln eingehend erörtert. Diesen folgen solche über Aufbau und Eigenschaften von Stärkekorn und Stärkekleister, Schutzkolloidwirkungen und Sorptionswirkungen, Fällung der Stärkesubstanzen, Alkali- und Formaldehydstärke sowie Stärkeester. Zum Schluß werden die Dextrine kurz gestreift. . . . Besonders begrüßenswert und den Wert des Buches erheblich steigernd ist die große Zahl von Tabellen, durch die sich in vielen Fällen ein Nachschlagen der Originalliteratur erübrigt.*

*Deutsche Medizinische Wochenschrift.*

*Das Buch gibt allen an der Natur der Kohlehydrate Interessierten eine Übersicht über den Stand der Stärkeforschung und dürfte für die auf dem Gebiete selbst arbeitenden Fachgenossen nicht zu entbehren sein.* *Berichte über die ges. Biologie.*

# Fortschritte der Serologie

Von Dr. med. Hans Schmidt

a. o. Prof. für Hygiene, Institut für experimentelle Therapie „Behring-Institut", Marburg a. L.

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 30)*

XII, 191 Seiten, mit 20 Abbildungen (1933)

RM. 12.—, gebunden RM. 13.20

*Das Wertvollste an der vorliegenden Arbeit ist die persönliche Stellungnahme eines so erfahrenen und bedeutenden Fachmannes, wie H. Schmidt, zu den einzelnen Ergebnissen und den sich daraus ergebenden Fragen. Die hier neben der individuellen Erfahrung und Ansicht zutage tretende Objektivität bietet dem Leser eine feste Grundlage zur kritischen Selbstbeurteilung und eigener Stellungnahme auch zu den zur Zeit noch kontroversen Anschauungen und Problemen älterer und neuester Forschung. Wer immer sich über die jüngsten Ergebnisse der Serologie in Kürze, aber doch eingehend orientieren will, wird dieses Werk in seinen Bücherschatz einreihen und gar bald als unentbehrlichen Helfer bei eigener Arbeit schätzen lernen.* *Wiener klinische Wochenschrift.*

# Physikochemische Grundlagen der histologischen Methodik

Von Prof. Dr. K. Zeiger

Abteilungsvorsteher am Anatomischen Institut der Albertus-Universität in Königsberg

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 48)*

XII, 202 Seiten. (1938). RM. 14.—, gebunden RM. 15.—

**Aus dem Inhalt:**

I. Einführung - II. Fixation und Nachbehandlung - III. Das Wesen des Färbevorganges - IV. Färbung fixierter Präparate - V. Metallimprägnation - VI. Zur histochemischen Methodik - VII. Vitale Färbung

*Von sachkundiger Seite wird hier in knapper und klarer Darstellung ein Querschnitt unseres heutigen Wissens über die physikochemischen Grundlagen der zytologischen und histologischen Untersuchungsverfahren einschließlich der vitalen Färbung gegeben. Im Vordergrund der Betrachtung steht neben den Problemen des Färbungsvorganges der kolloidchemische Charakter der mikrotechnischen Reaktionen, in deren Verlauf es zur Umbildung und Neubildung von Feinstrukturen kommt, und die Beantwortung der sich hieraus ergebenden Fragen.*

*Ein besonderer Vorzug des Buches ist die auf engem Raum gebrachte erstaunliche Fülle des Stoffes. Überaus zahlreiche Hinweise auf die einschlägige, bis in die jüngste Zeit berücksichtigte Weltliteratur weisen den Weg zur Durchdringung von Einzelfragen.*

# Kolloid-Fibel für Mediziner

Von Dr. Dr. R. E. Liesegang, Frankfurt a. M.

34 Seiten. (1936). Kart. RM. 1.—

*Der medizinisch denkende Arzt kann heute die Kolloidchemie nicht mehr entbehren, denn: „Kein Leben ohne Kolloide." . . . Da ist es zu begrüßen, daß eine „Fibel" geschaffen wurde, die in leichtverständlicher Sprache dem Mediziner das kolloidchemische Denken erleichtern will. Und so kann das Büchlein warm empfohlen werden.* *Deutsche Medizin. Wochenschrift.*

# Einführung in die Lehre von den Kolloiden

Unter Mitarbeit von **H. Bechhold, R. Brill, F. Erbe, E. A. Hauser, E. Heymann Lothar Hock, R. Schwarz**

Herausgegeben von Prof. Dr. **H. Bechhold**

(Bd. I der „Kolloidkurse des Instituts für Kolloidforschung, Frankfurt a. M.")

VIII, 160 Seiten, mit 86 Abbildungen. (1934)

RM. 9.—, geb. RM. 10.—

*Die Kapitel jeweils von besonders hervorragenden Fachgelehrten geschrieben, vermitteln einen wirklich allgemeinverständlichen Überblick über den heutigen Stand der Kolloidchemie und Physik.*
*Klinische Wochenschrift.*

---

# Die Kolloide in Biologie und Medizin

Von Professor Dr. **H. Bechhold**

**Direktor des Instituts für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.**

5., umgearbeitete und vermehrte Auflage

XII, 586 Seiten, mit 87 Abbildungen u. 7 Tafeln. (1929).

RM. 28.80, geb. RM. 31.50

*Besonders muß hervorgehoben werden, daß Bechhold die Interessen der Mediziner, insbesondere auch des Klinikers, durchaus berücksichtigt. Nirgends wird der Arzt, dem die Physikalische Chemie ferner liegt, sich durch Betrachtungen oder mathematische Formulierungen, die ihm unverständlich bleiben, entmutigt fühlen, überall wird er in origineller Weise die Probleme der Medizin von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus erörtert finden. . . . Alles in allem ein wertvolles Buch für Mediziner. Es sollte möglichst viel studiert werden, denn die Fragen der Pathologie und Pharmakologie, der Immunitätsforschung und der Therapie gewinnen hier eine so eigenartige Beleuchtung, daß jeder Leser Anregungen empfangen wird — wohl das Beste, was man von einem Werke sagen kann. . . .*
*Deutsche Medizinische Wochenschrift*

---

# Die Physikalische Chemie in der inneren Medizin

**Die Anwendung und die Bedeutung physiko-chemischer Forschung in der Pathologie und Therapie**

Für Studierende und Ärzte

Von Prof. Dr. **H. Schade**, Kiel

3. vermehrte und verbesserte Auflage. VIII, 605 Seiten, 120 Abbildungen und zahlreiche Tabellen. (1923). RM. 14.40, gebunden RM. 16.20

*. . . Es gehört nicht nur in die Hand des auf diesem Gebiete speziell interessierten Forschers, sondern in die Hand eines jeden Mediziners. Es ist ein Buch, das ebenso unentbehrlich ist, wie ein erstes Werk über physiologische Chemie.* *Münchner med. Wochenschrift.*

---

# Biologische Kolloidchemie

Von Dr. **Raph. Ed. Liesegang**

XII, 127 Seiten. (1928). RM. 7.20, geb. RM. 8.50

*(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 20)*

Inhalt: Das kolloide Medium der Organismen. — Dispersitätsänderungen. — Permeabilität. — Elektrische Ladung. — Adsorption. — Quellung. — Oberflächenspannung. — Viskosität.

*Nur ein so gründlicher Kenner und ein so selbständiger Denker wie Liesegang konnte, ohne zu ermüden, die ungeheure Menge der Einzelbeobachtungen als Ganzes so verarbeiten, daß selbst der Fachmann Anregung und Belehrung daraus schöpfen kann* *Klinische Wochenschrift 1928.*

---

# Leitfaden der Kolloidchemie f. Biologen und Mediziner

Eine Einführung in die allgemeine Physiologie, Pathologie, Pharmakologie

Von Prof. Dr. **H. Handovsky,** Göttingen

2., völlig umgearbeitete Auflage

XVI, 265 Seiten, mit 36 Abb., 49 Tabellen und 1 Tafel. (1925)
RM. 10.80, geb. RM. 12.60

*Die 2. Auflage des Leitfadens von Handovsky ist in allen Punkten sorgfältig revidiert und wesentlich ergänzt worden Das Werk wird als guter Führer auf diesem für den Mediziner so wichtigen Gebiet noch in höherem Maße als die alte Auflage dienen können Klinische Wochenschrift.*

---

# Wörterbuch der Kolloidchemie

Von Dr. **Alfred Kuhn**

IV, 179 Seiten, mit 47 Abb. u. 47 Tabellen. (1932). Geb. RM. 8.—

*Das Buch ist für jeden, der in seiner Arbeit mit Kolloiden zu tun hat, bestimmt. Auf Grund von 839 Stichworten wird hier ein kurzer, zusammenfassender Abriß über das gesamte Gebiet der Kolloidchemie geboten, so daß es ein wichtiges Hilfs- und Nachschlagebuch ist für Biologen und Mediziner, die bei ihren Studien auf kolloidwissenschaftliche Probleme stoßen.*

---

# Kolloidchemie der Wasserbindung

Eine kritische und experimentelle Untersuchung der Wasserbindung in Kolloiden und ihrer Beziehungen zu den Problemen der Wasserbindung in Physiologie, Medizin und Technik

Von Dr. **Martin H. Fischer**
**Eichberg-Professor der Physiologie an der Universität Cincinnati**

2. erweiterte Auflage

**Band I: Wasserbindung in Oedemen**

XVI, 376 Seiten, mit 142 Abb. (1927)
RM. 18.—, geb. RM. 19.50

**Band II: Wasserbindung bei Nephritis**

VI, 288 Seiten, mit 75 Abb., 1 farb. Tafel und zahlreichen Tabellen
RM. 18.—, geb. RM. 19.50

---

# Die lyophilen Kolloide

Ihre Theorie und Anwendung

Von **Martin H. Fischer**
**Professor der Physiologie an der Universität Cincinnati**
und **Marian O. Hooker**
**Research Associate der Physiologie an der Universität Cincinnati**
Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen von **R. Walter,** Leipzig
*(Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften)*

VIII, 236 Seiten, mit 85 Figuren und zahlreichen Tabellen. (1935)
RM. 10.—, geb. RM. 11.50

Inhalt: 1. Teil: Die allgemeine Natur der lyophilen Kolloide. — 2. Teil: Chemische Anwendungen — 3. Teil: Biologische Anwendungen.

*Der Autor, dem wir außerordentlich interessante und grundlegende Forschungen über die biologische Anwendung der Kolloidlehre verdanken, und der durch Zurückführung auf die Gesetze der Wasserbindung besonders wertvolle Anregungen zur Theorie des Ödems und der Nierenpathologie gegeben hat, bringt in diesem Werke neues Material zur Lehre der lyophilen Kolloide, aus denen die lebende Substanz zum größten Teil zusammengesetzt ist. An Hand verschiedener Systeme werden die Veränderungen dargestellt, welche die Kolloide unter gewissen Verhältnissen erleiden, insbesondere auch das Verhalten verschiedener Systeme zueinander. . . . Das sehr lehrreiche Buch wird allen, die tiefer in das biologische Geschehen im Organismus eindringen wollen, reiche Belehrung bringen.*
*Zeitschrift für ärztliche Fortbildung.*

---

*Soeben begann zu erscheinen:*

# Zeitschrift für Altersforschung

## Organ für Erforschung der Physiologie und Pathologie der Erscheinungen des Alterns

In Gemeinschaft mit

**Dr. A. Dietrich**
Prof. d. path. Anat., Tübingen

**Dr. A. Jarisch**
Prof. d. Pharmakologie, Innsbruck

**Dr. A. Schittenhelm**
Prof. der Inneren Medizin, München

herausgegeben von

**Dr. E. Abderhalden** und **Dr. M. Bürger**
Geh. Med.-Rat, Prof. d. Physiologie, Halle a. S. Prof. d. Inn. Medizin, Leipzig

**Erscheint zwanglos je nach Bedarf. Etwa 400 Seiten bilden einen Band. Im Jahre ersch. höchst. 2 Bände. Preis d. Bandes RM. 30.—**

Die neue Zeitschrift für Altersforschung ist ein naturwissenschaftlich-medizinisches Fachorgan, das sich die Förderung der Forschung aller Vorgänge des Alterns und die Auswertung dieser Forschungsbefunde zum Ziel gesetzt hat.

Die Notwendigkeit der Neugründung einer zusammenfassenden wissenschaftlichen periodischen Veröffentlichung ergibt sich allein aus der Tatsache, daß es kein Gebiet in der Medizin gibt, das nicht in Beziehung zu den Erscheinungen des Alterns steht. Hinzu kommt das von den zuständigen Stellen unterstützte Bestreben, die Gesundheit des Menschen zu fördern, ihn lange arbeitsfähig zu erhalten, d. h. auch die Erscheinungen des Alterns hinauszuschieben. — Aber auch auf den verschiedensten Gebieten der Naturwissenschaften spielen die Alterungserscheinungen in der unbelebten und belebten Materie eine erhebliche Rolle und stellen den Wissenschaftler immer vor neue Probleme.

Die Original-Arbeiten der Zeitschrift werden vornehmlich über physiologische, morphologische, pathologische und klinische Themen aus diesem Grenzgebiet berichten, wobei auch die Pharmakologie, Veterinärmedizin, Zoologie, Botanik und andere Grenzgebiete berücksichtigt werden. Ein besonders gepflegter und stark ausgebauter Referatenteil soll die Kenntnis der gesamten Weltliteratur vermitteln. In Buchbesprechungen wird kritisch zu den literarischen Neuerscheinungen dieses Gebietes Stellung genommen. Zu dem Aufgabenbereich der Zeitschrift gehört ferner, von Zeit zu Zeit durch Sammelreferate über bestimmte Probleme über den jeweiligen Stand der Forschung auf dem fraglichen Gebiet zu unterrichten.

***Prospekte und Probeheft kostenlos!***

*VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG*



Buchdruckerei Richard Hahn (H. Otto) in Leipzig

H. Knöll (Frankfurt a. M.): Wir nehmen an, daß es sich dabei um eine Luftkissenwirkung handelt, d. h., daß in dem oberen Teil des Filters unter der gasenden Oberfläche noch mit Druckluft erfüllte Hohlräume vorhanden sind.

W. Neth (Wasag, Reinsdorf): a) Sind stets frische trockene Filter verwendet worden? b) Nach A. Simon und W. Neth, Technische Hochschule Stuttgart 1927, sind Versuche über das Verstopfen von Filtern durch wiederholtes Filtrieren von Flüssigkeiten angestellt worden. Sind auch Versuche angestellt worden auf Grund dieses Phänomens Bakterien zu filtrieren?

H. Knöll (Frankfurt a. M.): Es wurden stets mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zugabe von etwas Natriumnitrat gereinigte Filter verwandt. Die Filter waren im Dampftopf sterilisiert, also naß. Vor Aufgießen der Suspension wurden 10 ccm physiologische Kochsalzlösung filtriert. Versuche, auf Grund des Neth-Simon'schen Phänomens Bakterien zu filtrieren, wurden nicht angestellt.

---

# Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen.

## I. Teil.

*Von W. Geffcken.*[1]) (Eingegangen am 26. Oktober 1938)

[Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.[2])]

Der chemische Angriff auf Glas ist im Jenaer Glaswerk seit mehreren Jahren eingehend untersucht worden[3]). Die vorliegende Mitteilung befaßt sich mit dem Sonderfall des alkalischen Glasangriffes, welcher nicht nur beträchtliches technisches Interesse besitzt, sondern auch ein schönes Beispiel für solche heterogenen Reaktionen ist, bei welchen Diffusionsvorgänge eine untergeordnete Rolle spielen. Betr. experimenteller Einzelheiten sei auf die in Fußnote 3 angeführten Arbeiten verwiesen.

Um klarzulegen, was wir überhaupt unter chemischem Angriff auf Glas zu verstehen haben, sei kurz auf den atomaren Bau des Glases eingegangen.

Zur Erläuterung diene Fig. 1, die einer Arbeit von Warren und Loring[4]) entnommen ist und die Struktur des Glases schematisch zeigt. Man erkennt links ein unregelmäßiges, verhältnismäßig räumiges Netzwerk, in dem jedes Silizium mit 4 Sauerstoffen, jeder Sauerstoff mit 2 Silizium verknüpft ist. Diese Struktur entspricht dem reinen Kieselglas. Die Bindung zwischen Sauerstoff und Silizium ist hier bekanntlich nicht polar, d. h. es entstehen nicht einzelne Dipole, wie etwa bei Zusammenführen von K und Cl zum KCl-Kristall, mit ihren starken elektrischen Kraftfeldern, sondern je zwei Elektronen des Sauerstoffes werden so stark zum Si herübergezogen, daß sie gleichermaßen beiden Atomen angehören. Die nach außen wirkenden elektrischen Kraftfelder sind infolgedessen sehr klein. Grundlegend werden die Verhältnisse geändert, wenn man in das Glas basische Stoffe, z. B. Alkalioxyde, einführt. Dann sind, wie Fig. 1 rechts zeigt, einzelne Sauerstoffbrücken gesprengt[5]). Da die elektropositiven Partner, besonders die einwertigen, z. B. Na, die Elektronen des Sauerstoffes nur schwach zu sich herüberzuziehen vermögen, so bleibt die Ionennatur des Alkali und des Sauerstoffes erhalten, wie ja u. a. die elektrische Leitfähigkeit der Gläser zeigt, und es treten starke elektrische Dipolfelder auf.

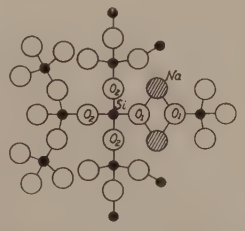



Fig. 1. Struktur des Glases (schematisch) n. Warren.

Man kann danach den Angriff auf Glas in zwei große Gruppen teilen.

Der ersten gehören diejenigen Reaktionen an, die zu einem Austausch der ionenmäßig gebundenen Basen, z. B. durch Wasserstoff, führen. Ein derartiger Austausch ist bei Einwirkung von neutralen bis sauren Lösungen vorherrschend. Es entstehen dabei wegen der Änderung der optischen Eigenschaften der Schich-

[1]) Die experimentelle Ausführung der Versuche erfolgte im wesentlichen durch Frl. M. Faulstich.

[2]) Umgearbeiteter und besonders in den als 2. Teil nachfolgenden theoretischen Abschnitten erweiterter Vortrag, gehalten in Bayreuth am 10. 6. 1938 und im „Schottkurs" am 3. 10. 1938.

[3]) Vgl. E. Berger, Glastechn. Ber. **14**, 351 (1936); W. Geffcken, Glastechn. Ber. **16**, 296 (1938); W. Geffcken und P. H. Prausnitz, Österr. Chemiker-Z. **1937**, 426.

[4]) B. E. Warren und A. D. Loring, J. Amer. ceram. Soc. **18**, 269 (1935).

[5]) Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei betont, daß die Bindungsstriche zwischen Natrium und Sauerstoff nur das Vorhandensein Coulombscher Kräfte bedeuten sollen.

ten, in denen der Austausch stattgefunden hat, sogen. Fleckenfarben, welche als Interferenzfarben dünner Blättchen gedeutet werden können.

Beim alkalischen Angriff treten im Gegensatz dazu im allgemeinen keine Farben auf. Da man durch Analyse der Auslaugeflüssigkeit überdies feststellen kann, daß die Glasbestandteile in demselben Mengenverhältnis in Lösung gehen, in dem sie im Glas selbst vorhanden sind, so muß durch wässeriges Alkali das Glas gleichmäßig und vollständig abgetragen werden. Offenbar müssen dabei Sauerstoffbrücken im Glase gesprengt werden, wie dies ja auch bei der Einwirkung von schmelzendem Alkali auf $SiO_2$ der Fall ist. Eine solche Sprengung einer Brückenbindung ist das Kennzeichen der zweiten Gruppe von Reaktionen[6]).

Bei dem bisher üblichen Verfahren zur Messung des alkalischen Glasangriffes wurde der Gewichtsverlust entweder von Kolben und Platten oder aber von Glasgrieß bekannter Oberfläche beim Kochen mit Lauge bestimmt und, da die Stärke des Angriffes der Oberflächengröße proportional ist, auf die Oberflächeneinheit umgerechnet. Der Vergleich dieser beiden Verfahren ergab derartig große Abweichungen, daß sie unmöglich auf die Fehler der Oberflächenbestimmung zurückgeführt werden konnten. Messungen des auf die Oberflächeneinheit bezogenen Gewichtsverlustes verschieden großer Mengen des gleichen Glasgrießes ergaben bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ebenfalls verschiedene Werte (s. Fig. 2)[7]) derart, daß der Gewichtsverlust je Oberflächeneinheit um so kleiner wurde, je größer die verwendete Grießmenge war[8]). Weitere Versuche, bei welchen die Grießmenge konstant gehalten und die Angriffsdauer verändert wurde, ergaben mit wachsender Angriffsdauer ebenfalls eine starke Abnahme der Angriffsgeschwindigkeit[9]) (Fig. 3). Diese Abnahme ist beim Laugeangriff nicht durch die Bildung einer Schutzschicht aus zersetztem Glas[10]) zu erklären. Als Beweis diente ein dritter Versuch, demzufolge nach Zusatz frischer Lauge die ursprüngliche Geschwindigkeit wieder erreicht wird.

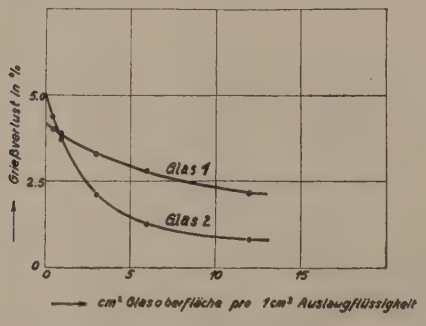



Fig. 2. Auslaugung von Gläsern durch 0,5 n NaOH nach dem Grießverfahren.

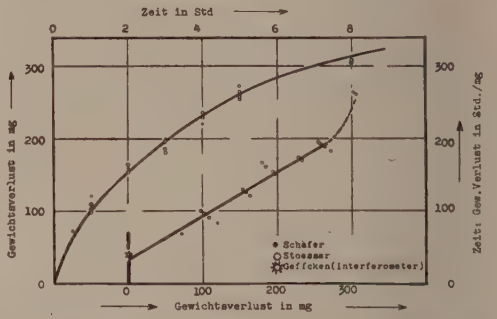



Fig. 3. Zeitabhängigkeit des Laugenangriffs nach dem Grießverfahren.

Das Ergebnis der erwähnten Versuche, die von E. Berger, K. v. Stösser und H. Schäfer durchgeführt wurden, ließen sich nur so deuten, daß durch den Angriff auf das Glas Stoffe in Lösung gehen, welche einen Weiterangriff stark zu hemmen vermögen[11]). Zu einer Klärung des Angriffes reiner Lauge auf Glas mußte also die Konzentration solcher gelösten Stoffe so gering als möglich gehalten werden. Da eine wesentliche Vergrößerung des Flüssigkeitsvolumens aus praktischen Gründen nicht in Frage kam, so galt es, eine Methode zu entwickeln, welche die Auflösung bereits geringster Glasmengen genau zu messen erlaubte.

Eine sehr vorteilhafte Meßmethode besteht darin, daß man die Dickenabnahme eines Probeplättchens interferometrisch bestimmt. Man muß dabei einen Teil des Plättchens, welcher als Vergleich dient, sei es durch Anpressen eines

[6]) Sie ist, wie wir später sehen werden, stets von einer Addition irgendwelcher Gruppen an die Bruchstücke begleitet.

[7]) Vgl. E. Berger, Glastechn. Ber. **14**, 351 (1936).

[8]) In Fig. 2 ist als Abszisse die auf die Flüssigkeitsmenge bezogene Grießoberfläche eingetragen, welche offenbar bei gleichen Flüssigkeitsvolumen und gleicher Körnung des Grießes der Grießmenge verhältnisgleich ist.

[9]) Die Angriffsgeschwindigkeit ist in einer Darstellung nach Fig. 3, obere Kurve, bekanntlich durch die Kurvenneigung gegeben.

[10]) Beim Säure- und Wasserangriff sind solche Schutzschichten von größter Bedeutung.

[11]) Bei Gültigkeit der Annahme, daß die Geschwindigkeit nur durch die gelöste Glasmenge je Liter bedingt ist, lassen sich Fig. 2 und 3 aufeinander zurückführen.

Gummistückes oder einer polierten Platte vor dem Angriff schützen. Zur Ausmessung läßt sich grundsätzlich jedes Interferometer, z. B. ein Michelson-Interferometer, benutzen. Man ersetzt dann einen der Spiegel des Michelson-Interferometers durch das Probeplättchen. Unsere eigenen Versuche wurden mit einem Haber-Löwe'schen Interferometer durchgeführt. Über dieses Verfahren, welches für zahlreiche technische Zwecke wertvoll erscheint, werden wir a. a. O. genauer berichten. Noch einfacher ist das Verfahren, das geätzte Plättchen mit der geätzten Seite auf eine Planplatte aufzusprengen. Da an der geätzten Stelle eine dünne Glasschicht gleichmäßig und vollständig abgetragen ist, so bildet sich dort zwischen beiden Platten eine dünne Luftschicht aus. Die Dicke der Luftschicht, d. h. also der zerstörten Glasschicht, läßt sich aus den auftretenden Interferenzbildern leicht genau bestimmen. Die Genauigkeit der erwähnten Interferenzverfahren beträgt etwa 0,02 $\mu$ zersetzter Schichtdicke. Die angreifende Lösung aus reinstem $Na_2CO_3$[12]) befand sich in einem Feinsilberbecher und dieser stand in einem Schutzbecher aus Jenaer Glas mit Rückflußkühler. Das Ganze war im Thermostaten auf 0,3° genau temperaturkonstant gehalten. Die Versuchsplättchen von $22 \times 16 \times 1$ mm Größe waren unter Zwischenlage geeignet ausgeschnittener Gummiplättchen zu je 3 Stück in einem Feinsilberrähmchen zusammengepreßt, welches auf der Achse eines Motors saß, der mit etwa 500 Umdr./Min. ein kräftiges Vorbeiströmen der Flüssigkeit an den Plättchen und eine gute Durchmischung der Flüssigkeit gewährleistete. Einleitende Versuche ergaben, daß schon bei geringeren Geschwindigkeiten der Angriff praktisch einen Grenzwert erreicht. Weitere Steigerung der Rührung erhöht die Angriffsgeschwindigkeit nicht mehr meßbar. Auf die Wichtigkeit dieses Befundes sei im 2. Teil ausführlich eingegangen.

Die Ergebnisse einiger Versuche zeigen Fig. 4 bis 6. Fig. 4 gibt die Zeitabhängigkeit der zerstörten Schichtdicke für verschiedene Konzentrationen der angreifenden Flüssigkeit (im vorliegenden Beispiel $Na_2CO_3$) bei 100° C. Die Kurven sind in allen Fällen Gerade, d. h. die Angriffsgeschwindigkeit — gegeben durch die Kurvenneigung — bleibt, da anders als bei den eingangs erwähnten Grießversuchen die Konzentration der Lösung sich nicht ändert, zeitlich konstant. Trägt man die Neigungen der Fig. 4 gegen die Konzentration der Lauge auf, so erhält man die obere Kurve der Fig. 5. Die erhaltene Kurve ähnelt unverkennbar einer Adsorptionsisotherme[13]) und läßt sich in dem angeführten Fall gut durch die von Langmuir angegebene Formel[14]) ausdrücken, was durch die untere Kurve in bekannter Weise bewiesen wird.

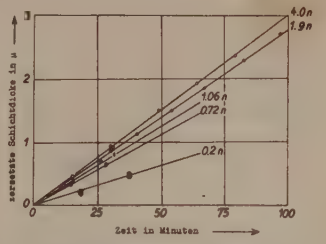



Fig. 4. Zeitabhängigkeit des Angriffs von $Na_2CO_3$ verschiedener Konzentration bei 100° auf ein Borkron-Glas.

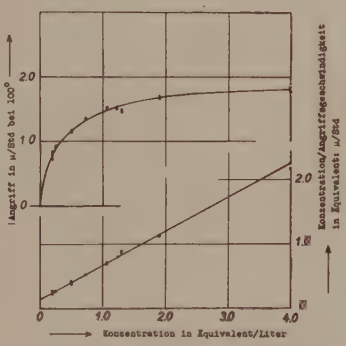



Fig. 5. Konzentrationsabhängigkeit des Angriffs von $Na_2CO_3$ bei 100° auf ein Borkron-Glas.

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit der Angriffsgeschwindigkeit, so erhält man bei der in der Reaktionskinetik üblichen Auftragung von log Angriffsgeschwindigkeit gegen Kehrwert der absoluten Temperatur, Gerade (Fig. 6), aus deren Neigung sich in bekannter Weise eine Aktivierungsenergie von etwa 18 kcal ergibt. Die eingetragenen Meßpunkte gelten für eine $Na_2CO_3$-Konzentration von 2 n bzw. 0,01 n. Bei Konzentration von 0,01 n läßt die Theorie eine geringe Abnahme der Neigung erwarten, doch konnten wir sie bisher wegen des sehr geringen Angriffes und der dadurch bedingten geringen Meßgenauigkeit noch nicht feststellen.

[12]) Die Angriffswirkung von $Na_2CO_3$ und NaOH ist sehr ähnlich. $Na_2CO_3$ ist aber leichter in gleichmäßig reinster Beschaffenheit zugänglich und in der Handhabung bequemer.

[13]) Vgl. z. B. A. v. Buzágh, Moderne Kolloidik (Dresden und Leipzig 1936), 178ff.

[14]) J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

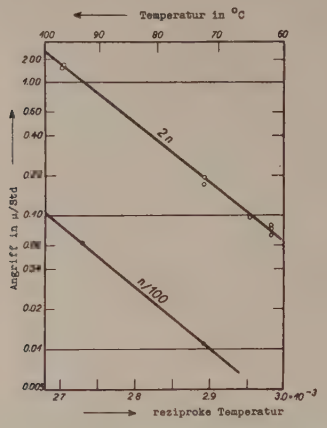



Fig. 6. Temperaturabhängigkeit des Angriffs von $Na_2CO_3$ auf ein Borkron-Glas.

Der erwähnte Wert von 18 kcal gilt mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2 kcal für fast alle bisher von uns gemessenen Gläser. Die wichtigen Ergebnisse unserer Messungen sind also folgende:

1. Vollständige Auflösung.
2. Weitgehende Unabhängigkeit von der Rührung.
3. Zeitliche Konstanz der Angriffsgeschwindigkeit.
4. Ähnlichkeit der Konzentrationsabhängigkeit mit einer Adsorptionsisotherme.
5. Hohe Aktivierungsenergie von 18 kcal.

Diese fünf Punkte legen den Mechanismus des Laugeangriffes weitgehend fest. Insbesondere zeigen sie, daß nicht ein Diffusionsvorgang in der flüssigen Phase, sondern eine chemische Reaktion in der festen Phase geschwindigkeitsbestimmend ist. Die diesbezüglichen theoretischen Erläuterungen sollen in Teil 2 folgen.

Nachdem es durch das Interferometerverfahren geglückt war, beim Angriff durch reine Laugen einfache Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, hatten wir uns der Untersuchung der eingangs erwähnten Hemmungserscheinungen durch die gelösten Glasbestandteile unterzogen. Wir gingen dabei zunächst so vor, daß wir reiner Lauge bekannte Mengen reiner Substanzen z. B. $K_2SiO_3$, $HBO_2$, $Ca(OH)_2$, KCl, $Ba(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ usw. zusetzten, den Angriff solcher Lösungen nach der Interferometermethode mit dem Angriff reiner Lauge der gleichen OH'-Konzentration verglichen und die Abhängigkeit von der Konzentration der „Schutzstoffe" graphisch darstellten. Es zeigte sich, daß bei $K_2SiO_3$ und den Hydroxyden der mehrwertigen Metalle schon sehr geringe Mengen von der Größenordnung $10^{-4}$ Mol/Liter eine sehr starke angriffsvermindernde Wirkung hatten. Unwirksam zeigten sich einwertige Kationen und Borsäure. Die Wirksamkeit der Zusätze war deutlich verschieden bei verschiedenen Gläsern. So war z. B. Kieselglas nur schwach, Jenaer Gerätеglas 20 stark schützbar, so daß die Haltbarkeit des letzteren gegen nicht ganz reine Laugen die von Kieselglas übertrifft. Auch das Verhältnis der Wirkung der einzelnen Schutzstoffe ist nicht konstant, ja es kann sich sogar ihre Reihenfolge bei verschiedenen Gläsern umkehren.

Die erwähnte Konzentrationsabhängigkeit der Einwirkung der Schutzstoffe nimmt eine besonders einfache Form an, wenn wir den Kehrwert der Angreifbarkeit $v$, die chemische Haltbarkeit $\frac{1}{v}$ — sie gibt offenbar unter vergleichbaren Bedingungen die chemische Lebensdauer einer aus dem betreffenden Glase hergestellten Apparatur an — gegen die Konzentration des Schutzstoffes auftragen. Fig. 7 zeigt für drei ver-

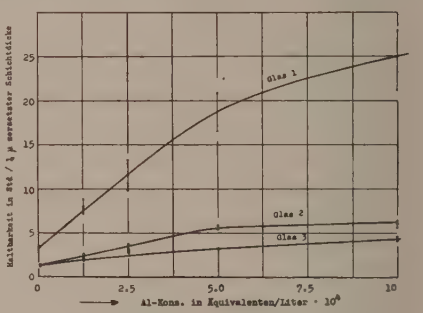



Fig. 7. Die Hemmung des Angriffs von 0,035 n $Na_2S$ durch Aluminiumsulfat.

schiedene Gerätegläser die Haltbarkeit in Stunden je 1 $\mu$ abgetragener Schichtdicke gegen 0,035 n $Na_2S$[15]) von 100° C als Funktion des zugesetzten Aluminiums[16]) in Zehntelmillimol. Die Kurven sind angenähert gerade Linien geworden. Der Ordinatenabschnitt gibt offenbar die Haltbarkeit $\frac{1}{v_0}$ gegen reine Lauge. Man erkennt die äußerst starke Wirkung bereits geringster Mengen Al[17]) ($10 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter = 17 mg/Liter) und die individuelle Verschiedenheit der drei Gläser. Ähnlich gerade Kurven erhält man auch, wenn man statt Aluminium zuzusetzen, bekannte Mengen fein-

[15]) $Na_2S$, welches bekanntlich stark hydrolytisch gespalten ist, wirkt sehr ähnlich NaOH.

[16]) Aluminium ist hier als Aluminat in Lösung.

[17]) Erst bei Al-Gehalten unter 0,02 mg/Liter würde die Angriffsgeschwindigkeit reiner Lauge bis auf 1 Proz. erreicht sein.

gepulvertes Glas in starkem Alkali völlig auflöst und die auf die gewünschte $OH'$-Konzentration verdünnte Lösung als Angriffsflüssigkeit verwendet. Ist das gelöste Glas das nämliche, wie das in dieser Lösung geprüfte, so können wir aus dem Ergebnis unmittelbar den Kurvenverlauf für Grießversuche vorausberechnen und umgekehrt.

Es sei die Haltbarkeit als Funktion der Konzentration $C_{gl}$ des gelösten Glases durch den Ausdruck

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + F(C_{gl}) \tag{1}$$

gegeben (wo $F$ für den Fall der Fig. 7 eine nahezu $C_{gl}$ proportionale Funktion bedeutet). Drücken wir beim Grießversuch den Gewichtsverlust $x$ in mg aus, so ist die in mg/Liter ausgedrückte Glaskonzentration gegeben durch

$$C_{gl} = \frac{x}{V}, \tag{2}$$

wo $V$ das Flüssigkeitsvolumen in Litern bedeutet.

Drückt man $v$ in $\mu$/Std. aus, so ist $v$ offenbar mit der zeitlichen Änderung des Gewichtsverlustes $\frac{dx}{dt}$ durch die Beziehung

$$\frac{dx}{dt} = O \cdot v \cdot s \tag{3}$$

verknüpft, wo $O$ die angewandte Grießoberfläche, $s$ das spezifische Gewicht des Glases bedeutet. Wir erhalten durch Einsetzen von (3) in (1)

$$\frac{dt}{dx} \cdot O \cdot s = \frac{1}{v_0} + F\left(\frac{x}{V}\right) \tag{4}$$

und durch Erweitern mit dem Volumen $V$

$$\frac{dt}{d\left(\frac{x}{V}\right)} \cdot \frac{O \cdot s}{V} = \frac{1}{v_0} + F\left(\frac{x}{V}\right). \tag{5}$$

Die Integration von 0 bis $x$ ergibt also

$$\frac{O}{V} \cdot t = \frac{x}{V} \cdot \frac{1}{s v_0} + \frac{1}{s} \int_0^{\frac{x}{V}} F\left(\frac{x}{V}\right) d\left(\frac{x}{V}\right) \tag{6}$$

oder

$$\frac{t}{x} = \frac{1}{Os} \cdot \left[\frac{1}{v_0} + \frac{V}{x} \int_0^{\frac{x}{V}} F\left(\frac{x}{V}\right) d\left(\frac{x}{V}\right)\right]. \tag{7}$$

Ist nun $F$ proportional $\frac{x}{V}$, wie in Fig. 7, also

$$F = a \cdot \frac{x}{V}; \tag{8}$$

so wird der zweite Term in (7) zu

$$\frac{V}{x} \cdot \frac{a}{2} \cdot \left(\frac{x}{V}\right)^2 = \frac{a}{2} \frac{x}{V}; \tag{9}$$

$\frac{t}{x}$ gegen $x$ aufgetragen, muß also eine Gerade ergeben. In Fig. 3 unten ist diese Beziehung an den in der oberen Kurve dargestellten Messungen nachgeprüft und bis etwa 250 mg Gewichtsverlust, d. h. bis zu einer Konzentration von 750 mg/Liter[18]) bestätigt gefunden[19]).

Ganz allgemein folgt aus Gl. (6), daß bei der Ausführung eines Grießversuches mit beliebigen Grieß- und Flüssigkeitsmengen unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Auftragung von $\frac{x}{V}$ gegen $\frac{O}{V} \cdot t$ die Meßpunkte auf einer einzigen Kurve liegen müssen. Auch diese Aussage ließ sich experimentell bestens bestätigen.

Die eben beschriebene Wirkung gelöster Stoffe verdient infolge ihrer technischen Bedeutung genauer untersucht zu werden. Derartige weitergehende Nachprüfungen, welche insbesondere die Abhängigkeit der Schutzwirkungen von der Konzentration der Lauge behandeln, sind im Gange. Man kann bereits jetzt sagen, daß neben der Haltbarkeit gegen reine Lauge die Schützbarkeit eines Glases für seine praktische Verwendung in besonders schwierigen Fällen maßgebend ist.

Die Deutung der im vorliegenden ersten Teil mitgeteilten Ergebnisse wird in einem zweiten theoretischen Teil in einem der nächsten Hefte dieser Zeitschrift folgen.

[18]) $V$ war 0,3 Liter.

[19]) Man kann umgekehrt auch aus der Neigung der unteren Kurve von Fig. 3, welche offenbar, vgl. (7), durch

$$\frac{d(t/x)}{dx} = \frac{V}{x} \cdot F\left(\frac{x}{V}\right) - \frac{V}{x^2} \int_0^{\frac{x}{V}} F\left(\frac{x}{V}\right) d\left(\frac{x}{V}\right) - \frac{V}{x} F\left(\frac{x}{V}\right) - \frac{1}{x}\left(\frac{t}{x} - \left(\frac{t}{x}\right)_{x=0}\right) \tag{10}$$

gegeben ist, $F\left(\frac{x}{V}\right)$ berechnen nach

$$F\left(\frac{x}{V}\right) = \frac{x}{V}\left[\frac{\left(\frac{t}{x} - \left(\frac{t}{x}\right)_{x=0}\right)}{x} + \frac{d(t/x)}{dx}\right]. \tag{11}$$

Der erste Term der eckigen Klammer ist offenbar der Differenzenquotient, der zweite Term der Differentialquotient der Kurve entsprechend Fig. 3 unten. Sind beide gleich $= \beta$, so wird

$$F\left(\frac{x}{V}\right) = 2\beta \frac{x}{V}.$$

# Das Verhalten von verschiedenem Filtermaterial gegenüber konzentrierten Laugen.[1]

(Eingegangen im Oktober 1938)

*Von R. Scholder und G. Hendrich (vorgetragen von R. Scholder).*
(Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe.)

Als Filtermaterial wurden untersucht verschiedene Sorten Jenaer Glasfilter, Filter mit Siliziumkarbid-Siebplatte, Porzellantiegel der Berliner Porzellanmanufaktur, Filtergeräte aus Feinsilber und Filterplatten aus Kunststoff. Die Prüfung erfolgte mit 50—60proz. Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen.

Von den 4 Gruppen Jenaer Glasfilter, die sich erheblich in der Porenweite und damit in der Durchlaufszeit pro Volumeinheit unterschieden, zeigten die beiden Gruppen mit kürzerer Durchlaufszeit so befriedigende Widerstandsfähigkeit gegenüber 60proz. Lauge von 90°, daß sie für derartige Filtrationen durchaus brauchbar sind. Je geringer die Porenweite, desto schneller werden die Glasfilter durch die Lauge zerstört. Es ist möglich, Glasfilter von solcher Porenweite herzustellen, daß man auch bei feinen Niederschlägen ein klares Filtrat bekommt, und daß gleichzeitig die Lebensdauer der Filter für den praktischen Gebrauch ausreichend ist. Die Porenweite liegt zwischen G 3 und G 4, näher bei G 3. Bei allen Filtersorten werden die Poren durch die Filtration heißer konzentrierter Laugen ausgeweitet. Wesentlich ungünstiger als eine Steigerung der Konzentration der Lauge macht sich die Steigerung der Temperatur bei der Lebensdauer der Filter bemerkbar. Konzentrierte Laugen über 115° zerstören jede Filtersorte sehr rasch, und zwar in 1—2 Stunden Filtrationszeit 60proz. Lauge bei 160° in wenigen Minuten.

Glastrichter mit eingeschmolzener SiC-Filterplatte zeigen in ihrem Verhalten gegen konzentrierte heiße Laugen keinerlei Vorzüge vor den Jenaer Glasfritten; sie sind eher weniger resistent; außerdem ist bei diesen Filterplatten die Durchlaufszeit sehr hoch. Ebenso zeigte ein größerer Porzellanfiltertiegel (Sonderanfertigung) keine befriedigende Widerstandsfähigkeit gegenüber heißer konzentrierter Lauge.

Unter den Metallen zeichnen sich Silber und Nickel durch völlige Korrosionsbeständigkeit gegenüber konzentrierten Laugen aus. Bisher scheint es jedoch nicht möglich zu sein, ein so feines Filter aus Silberdrahtnetzen herzustellen, daß man auch bei feinen Niederschlägen (z. B. $Na_2CO_3$ in starker Lauge) ein klares Filtrat erhält.

Filterplatten aus Kunststoff (Luvikan der I. G. Farbenindustrie)[2] sind gegen heiße konzentrierte Laugen völlig beständig und liefern bei allerdings ziemlich hoher Durchlaufszeit ein klares Filtrat. Das Problem, derartige Platten fest mit Glas zu verbinden, ist bisher noch nicht gelöst. Dagegen hatte die Platinschmelze G. Siebert-Hanau eine dünne Filterplatte aus Kunststoff dicht in eine Feinsilbernutsche auf ein gelochtes Silberblech eingesetzt; leider stellte sich heraus, daß der verwendete Kunststoff schon bei etwa 150° erweichte.

Für eine technische Filtration heißer konzentrierter Laugen erscheint die Verwendung von Kunststoff-Filtern besonders aussichtsreich, wenn diese zunächst für den Laboratoriumsgebrauch noch weiter entwickelt sind.

[1]) Autorreferat. Die Originalarbeit erscheint in der Zeitschrift „Die chemische Fabrik" **1938**, Heft 49/50.

[2]) Flexolith-Filter nach H. Rudolph, hergestellt von der Schumacher'schen Fabrik in Bietigheim (Württemberg).

# Widerstandsfähigkeit von Frittenfiltern gegen chemische Angriffe beim analytischen Arbeiten mit alkalischen Flüssigkeiten.[1]

*Von H. Brintzinger.* (Eingegangen im Oktober 1938)

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Friedrich-Schiller-Universität, Jena.)

Jenaer Glasfiltertiegel, Berliner Porzellanfiltertiegel und Siliziumkarbidfrittentiegel wurden auf ihre Eignung zum Filtrieren von ammoniakalischen und alkalischen Flüssigkeiten, wie sie beim analytischen Arbeiten vorkommen, untersucht. Dabei ergab sich völlige Resistenz der drei Tiegelarten gegen die verschiedenen, in der qualitativen und quantitativen Analyse vorkommenden ammoniakalischen Flüssigkeiten, z. B. das Filtrat vom Eisenhydroxyd- oder Magnesiumammoniumphosphat- usw. Niederschlag. Schwach alkalische Flüssigkeiten, wie z. B. die zur titri-

[1]) Autorreferat. Die Originalarbeit erscheint in der Zeitschrift „Die chemische Fabrik" **1938**, Heft 49/50.

metrischen Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl dienende Lösung von Ammoniummolybdänsäurephosphat in n/10-Natronlauge, sowie kalte stärker alkalische Lösungen, z. B. die wässerige Lösung der beim Freiberger Aufschluß erhaltenen Schmelze, die Lösungen von Aluminium-Zinklegierungen in Alkalilauge oder etwa 2 n Alkalilaugen greifen beim erstmaligen Filtrieren durch die Fritten die Glasfilter- und Porzellanfiltertiegel ein ganz klein wenig an, so daß beim Filtrieren von 500 ccm dieser Flüssigkeiten eine Gewichtsabnahme der Tiegel, je nach Porenweite und Korngröße der Fritten, bis zu 1 mg eintreten kann. Beim weiteren Gebrauch der Glas- und Porzellanfiltertiegel erfolgt aber praktisch keine Gewichtsabnahme mehr. Man kann demnach, auch bei der quantitativen Analyse, zur Filtration derartiger Lösungen ohne Bedenken Jenaer Glasfiltertiegel bzw. Berliner Porzellanfiltertiegel verwenden, wenn man nach der bewährten analytischen Regel verfährt, daß man die Filtertiegel beim Fertigmachen für die Analyse genau gleich behandelt wie bei der Analyse selbst, also mit derselben Flüssigkeit auswäscht, die nachher filtriert werden soll, bei derselben Temperatur trocknet, die zum Trocknen des Niederschlags vorgesehen ist, und die gleiche Zeit zum Abkühlen im Exsikkator läßt wie vor dem Wägen des Niederschlags.

Die mit Siliziumkarbidfilterplatten ausgerüsteten Glastiegel werden durch alkalische Flüssigkeiten überraschenderweise etwas stärker angegriffen als die Glas- und Porzellanfiltertiegel, und zwar nicht nur beim erstmaligen Gebrauch der Tiegel, sondern auch bei den nachfolgenden Filtrationen. Sie eignen sich zur Filtration solcher Lösungen beim analytischen Arbeiten also nicht.

## Diskussionsbemerkungen:

B. Wurzschmitt (Ludwigshafen): 1. Welchen Einfluß hat das Alter bzw. das Altern der Gläser auf den Alkaliangriff und wie ändert sich die Aktivierungsenergie mit dem Altern bzw. den dabei auftretenden Kristallisationserscheinungen usw.?

2. Ist es nicht möglich, die Oberfläche des Glases bei oder nach der Herstellung so zu verändern, daß keine Silikationen entstehen können, sondern z. B. widerstandsfähigere Ionen, wie z. B. Aluminat-Ionen?

Geffcken (Jena): 1. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Vorgeschichte des Glases konnten wir leider aus Zeitmangel noch nicht untersuchen, sie ist jedoch ebenso wie eine Untersuchung definierter kristallisierter Silikate in Aussicht genommen. Zu bemerken ist, daß bei den bisher untersuchten Gläsern stark unterschiedlicher Zusammensetzung die Aktivierungsenergie fast durchweg den gleichen Wert von 18 kcal. zeigt. Geringere Werte besitzen hauptsächlich borsäurereiche Gläser.

2. Die Herstellung von Geräten mit einer solchen veränderten Oberfläche ist natürlich sehr reizvoll, jedoch dürften hierbei größte technische Schwierigkeiten zu überwinden sein.

Ehrhardt (Bitterfeld): Es wird gefragt, ob eine gewisse Abhängigkeit der Angreifbarkeit von Gläsern durch Laugen und ihrer Stellung im System der hydrolytischen Glasklassen besteht.

Da diese Frage verneint wird, wird angeregt, das diesbezügliche Normblatt durch eine zweckentsprechende Vorschrift über die Prüfung der Alkalibeständigkeit zu erweitern.

Geffcken (Jena): Die Kurve für das best haltbare Glas gehörte dem Jenaer Geräteglas 20 an.

Eine derartige Prüfvorschrift ist bereits von der D.G.G. bearbeitet worden und wird vermutlich in Kürze der Allgemeinheit zugänglich werden.

R. Lotthammer (Hamburg): Dr. Geffcken berichtet über den Angriff alkalischer Lösungen auf Glas, im besonderen von der Einwirkung der $OH'$-Ionen auf $SiO_2$. Ist es bekannt, wie alkalische Lösungen, z. B. $OH'$-Ionen, auf Bor wirken, das durchschnittlich zu 4,6 Proz. $B_2O_3$ im Jenaer Glas enthalten ist? Der Borzusatz soll bekanntlich dem Jenaer Geräteglas die hohe chemische Widerstandsfähigkeit verleihen. Die Frage nach der Einwirkung von Alkalien auf das Bor des Glases wird deshalb gestellt, weil gerade Bor eines der für die pflanzliche und tierische Ernährung heute so wichtigen Spurenelemente ist. Seine mengenmäßige Erfassung auf Mikrowege erfordert aber Geräte, die nicht von vornherein Bor mitbringen.

Geffcken (Jena): Da durch den Angriff des Alkali das ganze Glas gleichmäßig abgetragen wird, so gelangt natürlich auch Borsäure in entsprechender Menge in die alkalische Lösung. Bei der Spurensuche auf Bor muß also die Borabgabe des Glases durch einen geeigneten Blindversuch ermittelt werden.

P. H. Prausnitz (Jena): Flexolith-Filterplatten aus Luvikan werden nach einem Patent von H. Rudolph von der Schumacher'schen Fabrik, Bietigheim, auch in gröberen Körnungen hergestellt. Die von uns gewählte Körnung entsprach aber, nach dem Blasendruckverfahren gemessen, einem Wert etwa zwischen G 3- und G 4-Glasfiltern. Das Filtrationsergebnis ist daher überraschend.

W. Neth (Reinsdorf): Siliziumkarbidfilter filtrieren alkalische Lösungen immer langsamer, obwohl sie am meisten angegriffen werden. Dies erklärt sich aus der allgemeinen Eigenschaft aller Filter, daß Wasser und Laugen, also $OH'$-haltige Flüssigkeiten, die Filter immer mehr verstopfen. Die verstopfende Wirkung muß also wirksamer sein als die lösende; vgl. Simon und Neth, Z. anorg. allg. Chem. 168, 223 (1927).

Wulff (München): Zur Frage, warum die Siliziumkarbidfilter gegenüber Laugen so viel schlechter sind, sollte man den Angriff sowohl bei Lufteintritt wie Luftausschluß durchführen. Es besteht die Möglichkeit, daß der Angriff dieser Filter sowohl durch

kombinierte Oxydation des SiC und anschließende Lösung der Oxydationsprodukte als auch durch einen rein lösenden Angriff auf ein verwendetes Bindemittel dieser Siliziumkarbidfilter besteht. Die Frage, welcher Vorgang in Frage kommt, steht noch offen.

H. Schoenherr (Ludwigshafen): Vorschlag zur Herstellung von Metallfritten, z. B. Silberfritten: 1. durch Sinterung von Metallpulver, 2. durch geeignete elektrolytische Abscheidung einer porösen kristallinischen Silberplatte.

---

# Ein System von Apparaten für das selbsttätige Filtrieren, Auswaschen und Extrahieren.

*Von G. Kapsenberg.* (Eingegangen im September 1938)

(Aus dem Hygienischen Laboratorium der Reichs-Universität zu Groningen, Niederlande.)

## 1. Einleitung.

Bei chemischen, auch bio- und immunochemischen Arbeiten ist es öfters erforderlich, daß Niederschläge ausgewaschen, größere Mengen Flüssigkeit filtriert oder bestimmte Substanzen extrahiert werden. Die hiermit verknüpften Handlungen sind manchmal zeitraubend, da sie nicht nur langsam vor sich gehen, sondern auch persönliche Überwachung verlangen. Es ist deshalb verständlich, daß vielfach versucht worden ist, die im Grunde mechanischen Handgriffe auch mechanisch, am liebsten automatisch, vorzunehmen. Eine Zusammenfassung von demjenigen, was im Laufe der Zeit zur selbsttätigen Filtration angegeben worden ist, hat J. V. Dubský[1]) gegeben.

Bei dem jetzt zu beschreibenden System von Apparaten beruht der selbsttätige Arbeitsgang auf einem und demselben Grundsatz. Bei dem Aufbau wurde prinzipiell und systematisch Zuverlässigkeit, handliche Form und vielseitige Anwendungsmöglichkeit angestrebt. Die hierbei durchgeführte Normalisierung erlaubt es, daß Einzelteile ausgewechselt werden, wodurch eine Anordnung, welche für einen bestimmten Versuch nötig ist, leicht zusammengestellt werden kann.

Der Werdegang der Apparate war derartig, daß von einer ganz einfachen Vorrichtung ausgegangen wurde, und daß anläßlich der Bedürfnisse, welche die praktische Verwendung zeitigte, kompliziertere Apparate entworfen wurden.

Das Jenaer Glaswerk Schott und Gen., namentlich Dr.-Ing. Paul H. Prausnitz, hat in entgegenkommender Weise die von mir angegebenen Apparate anfertigen lassen. Meine Mitarbeiterin, Frl. F. Westendorp Boerma, hat nicht nur mir bei der Prüfung der Apparate assistiert, sondern auch durch wertvolle Bemerkungen die Konstruktion wesentlich gefördert.

[1]) Selbsttätige Filtrationsapparate (Leipzig 1931). Vgl. auch G. Kapsenberg, Chem. Weekblad **34**, 403 (1937).

## 2. Grundsatz und grundsätzlicher Bau.

Der Grundsatz, auf welchem der automatische Arbeitsgang bei allen Apparaten beruht, wird durch nebenstehendes Schema (Fig. 1) erläutert.

Ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß A ist durch ein Abflußrohr mit einem zweiten Gefäß B luftdicht verbunden. Letzteres mündet unten in ein Rohr, das durch einen Hahn verschlossen werden kann. In B befindet sich eine Filterunterlage F. Die Form und das Material dieses Filters sind für die Wirkungsweise belanglos. Wesentlich ist, daß das Filter, wenn es mit Flüssigkeit durchtränkt und ganz oder teilweise damit bedeckt ist, das Gefäß B so in zwei Räume teilt, daß keine Luft aus dem oberen in den unteren gelangen kann. Dieser Zustand wird verwirklicht durch eine eingeschmolzene Glasfilterplatte oder durch eine im Büchner-Trichter verwendete Siebplatte mit oder auch ohne Papierfilterschicht, kann aber auch, wenn man einige einfache (später zu erwähnende) Vorsorge trifft, mit einem gewöhnlichen Papierfilter herbeigeführt werden.

Fig. 1a gibt den Ausgangspunkt an. Der Hahn ist geschlossen. Auf die filtrierende Schicht ist in irgendeiner Weise bis zum Niveau N etwas Flüssigkeit gebracht. Das Gefäß A ist mit Flüssigkeit gefüllt.

Aus dem Abflußrohr von A läuft nichts zu, weil der Luft- und Dampfdruck in B, oberhalb N, dies verhindern. Filtration findet nicht statt, weil der Hahn geschlossen ist. Wird dieser geöffnet, dann läuft die Flüssigkeit aus B durch das Filter ab. Das Niveau N fällt, wodurch eine Druckerniedrigung im Luftraum von B oberhalb N entsteht, welche sofort durch Nachlauf von Flüssigkeit aus A ausgeglichen wird, wodurch das Niveau wieder steigt. Da nur genau soviel Flüssigkeit aus A nachlaufen kann als unten abtropft, bleibt das Niveau N bei fortwährender Filtration konstant (Fig. 1b).

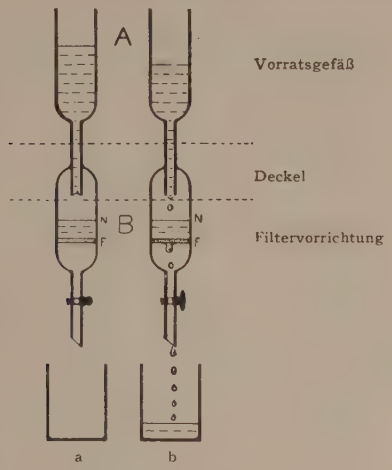


Fig. 1

Bei Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck, wie Wasser, Alkohol u. dgl., hat die Temperatur des Arbeitsraumes keinen merkbaren Einfluß auf den Stand des Niveaus.

Bei Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck, wie Äther, Benzin u. dgl., muß man aber damit Rechnung tragen, daß Temperaturdifferenzen den Stand des Niveaus verschieben. Bei Erhöhung der Temperatur geht mehr Dampf in die Luft oberhalb N über, der Gesamtdruck erhöht sich, und das Niveau N fällt; es wird Flüssigkeit bis zum neuen Gleichgewicht durch das Filter gedrückt. Ist die Temperatur wieder konstant geworden, so hält sich das Niveau an der eingenommenen neuen Stelle, d. h. es ist wieder konstant.

Wenn die Temperatur im Arbeitsraum sinkt, so wird Dampf kondensiert. Der Druck im Raum oberhalb N wird niedriger, es läuft Flüssigkeit aus A zu, wodurch das Niveau N steigt, bis — wenn nämlich die Temperatur wieder konstant geworden ist — die neue Gleichgewichtsstelle erreicht ist.

Also bleibt auch bei Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck (Prototyp Äther) das Niveau N konstant. Man muß bei diesen Flüssigkeiten aber den Temperaturschwankungen im Arbeitsraum Rechnung tragen, was sich bei Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck (Prototyp Wasser) erübrigt.

Aus dem Schema geht klar hervor, daß die Apparate drei Zwecke zu erfüllen vermögen.

1. Wenn in das Vorratsgefäß eine zu filtrierende Flüssigkeit gefüllt wird, so wirkt der Apparat selbsttätig filtrierend.

2. Befindet sich auf der Filterunterlage ein Niederschlag und in dem Vorratsbehälter die Waschflüssigkeit, z. B. Wasser, so wirkt der Apparat selbsttätig auswaschend.

3. Bringt man auf die Filterunterlage eine Droge, Organstücke, oder etwas ähnliches, und füllt man das Vorratsgefäß mit einer Extraktionsflüssigkeit, z. B. Alkohol, Äther, Benzin, so dient der Apparat als selbsttätig wirkender und zugleich filtrierender Perkolator.

Zerlegt man nun die schematische Anordnung von Fig. 1 längs der waagerechten gestrichelten Linien in drei Teile, so erhält man die drei grundsätzlichen Bestandteile aller im folgenden dargestellten Apparate, nämlich Vorratsgefäß, Deckel und Filtervorrichtung.

## 3. Die grundsätzlichen Bestandteile aller Apparate.

### a) Vorratsgefäß.

Hierüber braucht nur wenig gesagt zu werden. Jedes Gefäß ist praktisch brauchbar, wenn es nur in irgendeiner Weise mit dem Deckel verbunden werden kann. Man kann also sowohl einen gewöhnlichen Trichter als einen Scheidetrichter, sowohl eine Flasche mit Hahn am Boden als ein Zylinderglas mit Hebervorrichtung benutzen.

Die Verbindung mit dem Deckel geschieht mittels Gummischlauches.

Bei Flüssigkeiten, die Gummi angreifen, kann ein Gummischlauch selbstverständlich keine Verwendung finden. Hier muß die Verbindung mittels vorgesehener Schliffstücke erfolgen.

### b) Deckel.

Dieser hat die Form einer Glocke (Fig. 2 u. a.) mit plangeschliffenem Rand. Dieser paßt auf alle Filtervorrichtungen, da letztere den gleichen plangeschliffenen Rand haben.

Am normalen Deckel sind zwei Röhren eingeschmolzen, ein Rohr ohne und ein Rohr mit Hahn. Das erstere ist das Ansatz- oder Zulaufrohr, zum Anschluß mit Gummischlauch an das Vorratsgefäß. Der Hahn am zweiten Rohr dient zur Regulierung des Niveaus in der Filtervorrichtung und wird deshalb Niveauhahn genannt.

Zur Verwendung bei Flüssigkeiten, die Gummi angreifen, dient ein Deckel, dessen Ansatzrohr mit einer Normalschliffhülse versehen ist (Fig. 3). Darauf paßt ein spezieller Scheidetrichter mit demselben Normalschliffkonus (s. Fig. 29 und 30).

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Für spezielle Zwecke, z. B. Durchleitung eines inerten Gases, kann an beide Typen von Deckeln ein zweiter Hahn angebracht werden (Fig. 4 und 5).

c) Filtervorrichtungen.

Die Filtervorrichtungen können unterschieden werden in diejenigen, wobei ein Papierfilter, und in diejenigen, wobei eine Glasfilterplatte Verwendung finden.

4. Filtervorrichtungen mit Papierfilter.

a) Analysentrichter mit plangeschliffenem Rand und mit Hahn am Trichterstiel.

Aus dem Grundsatz des selbsttätigen Arbeitsganges geht hervor, daß unbedingt keine Luft von dem Raum oberhalb der filtrierenden Schicht in den Raum unterhalb dieser Schicht gelangen darf. Geschieht dies doch, so fällt natürlich die regulierende Wirkung der Luft aus.

Mit einem gewöhnlichen Trichter und Papierrundfilter kann man der gestellten Forderung nicht genügen, denn hier kann die Luft leicht nach unten, zwischen der Glaswand und dem mit Flüssigkeit durchtränkten Papierfilter entweichen. Die Ursache davon ist zweierlei Art.

Das gefaltete Papierfilter kann sich nur der Wand eines Trichters gleichmäßig anschmiegen, wenn der Trichter genau einen inneren Kegelwinkel von 60° hat. Bei gewöhnlichen Trichtern ist dies nicht der Fall. Bei Verwendung des Analysentrichters, welcher einen inneren Kegelwinkel von genau 60° hat, legt sich das nasse Rundfilter aber glatt der Glaswand an. Oberhalb der Aussparungen bildet sich ein etwa 1 cm breiter Rand, welcher Lufteintritt verhindert. Aber auch bei einem solchen Trichter bleibt noch eine Rinne (Fig. 6 bei a) übrig, durch welche leicht Luft hindurchschlüpfen kann. Diese Rinne kann aber nach der von H. Schäfer[2]) angegebenen Weise praktisch vollständig abgeschlossen werden (Fig. 7).

Das Rundfilter wird hälftig gefaltet. Die nach vorn gekehrte Hälfte (schraffiert und etwas perspektivisch, nach vorn überhängend, abgebildet) wird längs der gestrichelten Linie bis an die Falte mit der Schere angeschnitten, so daß sich eine dreieckige Kerbe ergibt, deren kürzeste Seite etwa 6 mm lang ist. A.[3]) Die Papierkerbe wird nach vorn (außen) geklappt. B. Das Filter wird über die gestrichelte vertikale Linie doppelt gefaltet, C, und danach in der üblichen Weise zum Konus gefaltet, wobei man aber dafür sorgen muß, daß der Quadrant, mit welchem die Kerbe verbunden ist, die äußerste von drei Papierlagen bildet.

[2]) Z. analyt. Chem. **96**, 305 (1934).

[3]) Dies ist eine kleine, praktische, aber übrigens unbedeutende Abänderung von der Schäfer'schen Vorschrift.

Die Kerbe wird dann, wie D angibt, gelegt. Die Papierrinne ist nun über eine Strecke von ± 6 mm verschwunden. In dieser Form steckt man das Filter in den Trichter. Nach Befeuchtung schließt es sich fest und dicht an den glatten Glaskonus des Analysentrichters[4]) an (Fig. 8).

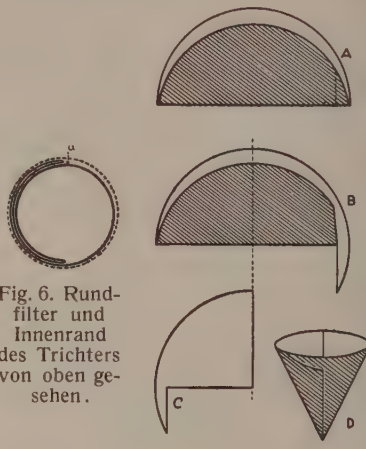



Fig. 6. Rundfilter und Innenrand des Trichters von oben gesehen.

Fig. 7

Fig. 8

b) Büchner-Trichter mit plangeschliffenem Rand und mit Hahn; mit oder ohne Papierfilter.

Die Schlitzsiebplatte des Büchner-Trichters (Fig. 9) hat ziemlich feine Öffnungen. Wenn man, bei geschlossenem Hahn am Trichterrohr, Wasser aus dem Vorratsgefäß auf die Platte zu laufen läßt, so fließt dieses nicht durch die Schlitze nach unten, und die Luft im Raum unterhalb der Siebplatte entweicht nicht nach oben. Es bildet sich eine Wasserschicht, grade so gut, als wenn die Platte keine Löcher hätte. Man kann somit unter diesen Umständen, also ohne Papierfilter, die automatische Wirkungsweise schon anwenden. In dieser Weise können etwas größere Stücke, z. B. Organstücke, bequem ausgezogen werden. Es ist dabei ein Vorteil, daß die Reinigung des Büchner-Trichters sehr leicht vor sich geht.

Fig. 9

Wenn die Siebplatte mit Papierfilter versehen und mit einer Flüssigkeitsschicht überdeckt ist, so kann selbstverständlich auch keine Luft von oben nach unten entweichen. Selbsttätiges Auswaschen, Filtrieren und Extrahieren ist somit beim Büchner-Trichter leicht zu verwirklichen.

[4]) Auch die neuerdings von Schleicher und Schüll in den Handel gebrachten Rundfilter mit Ausschnitt können Verwendung finden.

### 5. Filtervorrichtungen mit Glasfilterplatte.

#### a) Glasfilternutsche mit plangeschliffenem Rand und mit Hahn.

Die feste Verbindung der Glasfilterplatte mit der Glaswand und die Dichtigkeit der Poren sind Ursache, daß diese Nutsche (Fig. 10) sich ohne weiteres, ja ganz besonders, für die Anwendung der automatischen Wirkungsweise eignet. Durch die Festigkeit der Platte ist die Nutsche unbedingt und mit bestem Erfolg für das Arbeiten mit Vakuum zu verwenden.

Da die Platten in verschiedenen Körnungen hergestellt werden, können je nach Bedarf Glasfilter für das Zurückhalten sowohl von groben Niederschlägen wie von allerfeinsten Feststoffen, wie auch von Bakterien, Verwendung finden.

Die Reinigung der Platten bringt keinerlei Schwierigkeiten mit sich.

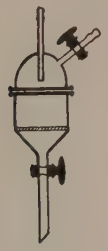


Fig. 10

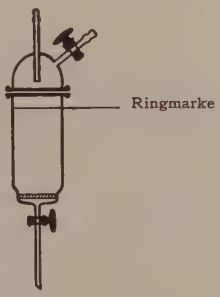



Fig. 11

#### b) Glasfilterperkolator mit plangeschliffenem Rand und mit Hahn.

Dieser ist nichts anderes als eine verlängerte Glasfilternutsche (Fig. 11). Er dient besonders zum Auslaugen von Drogen usw. Der Extrakt wird gleichzeitig filtriert.

#### c) Glasfiltertiegel. Spezieller Vorstoß dazu, mit plangeschliffenem Rand und mit Hahn.

Für quantitative Arbeiten (Wägungen) sind die Glasfiltertiegel ganz besonders geeignet. Um eine automatische Wirkungsweise zu ermöglichen, mußte ein neuer Vorstoß mit plangeschliffenem Rand und Hahn entworfen und hergestellt werden (Fig. 12). Der mittlere Teil des Vorstoßes ist, nach unten schwach konisch zulaufend, normal geschliffen. Dadurch können sowohl die üblichen Filtertiegel, mittels Gummimanschette, als ein besonderer Filtertiegel, mit Normalschliff (Fig. 13) dicht eingesetzt werden. Letztere Tiegelform soll verwendet werden, wenn die Flüssigkeit Gummi angreift, und deshalb eine Gummimanschette nicht in Betracht kommen kann.

Fig. 12

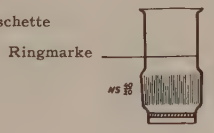



Fig. 13

### 6. Ergänzende Apparate bei Arbeiten mit Vakuum.

#### a) Probenehmer.

Bei Arbeiten mit Vakuum werden praktisch nur der Büchner-Trichter mit Siebplatte, die Glasfilternutsche und der Vorstoß mit Filtertiegel verwendet. Diese Apparate werden auf eine Saugflasche gesetzt und der Deckel mit dem Vorratsgefäß verbunden. Wenn es sich nun um die Auswaschung eines Niederschlages handelt, so ist es meist nötig, daß dann und wann geprüft wird, wie weit die auszuwaschende Substanz schon entfernt ist. Es muß festgestellt werden, ob die Waschflüssigkeit schon rein durchläuft oder noch eine größere oder kleinere Menge der zu entfernenden Substanz enthält.

Nun braucht man sich nur die etwas komplizierte Anordnung zu vergegenwärtigen — Vorratsbehälter, verbunden mit Deckel und Filtervorrichtung, diese auf einer Saugflasche und letztere mit der Vakuumpumpe verbunden —, um zu verstehen, daß die Entnahme einer Probe der durchgelaufenen Waschflüssigkeit umständlich, unter bestimmten Verhältnissen sogar unmöglich ist.

Um nun das Probenehmen unter allen Umständen und zu jeder Zeit zu ermöglichen, wurde der Probenehmer konstruiert. Dieser kann nur bei einer Filtervorrichtung mit Seitenrohr und Dreiweghahn verwendet werden.

Der Probenehmer (Fig. 14a und b) ist ein birnenförmiges Gefäß mit 4 Ansatzröhren; 2 davon haben einen Hahn. Ein vertikales Rohr dringt etwas in den Innenraum hinein. Das obere Ende ist rechtwinklig gebogen und mit einer Normalschliffhülse versehen. Mittels letzterer wird der Probenehmer mit dem Seitenrohr der Filtervorrichtung verbunden. Das vierte Rohr dient zum Anschluß an die Vakuumleitung. Die Fig. 15, 16 und 17 zeigen die Filtervorrichtungen, Büchner-Trichter, Nutsche, Vorstoß, mit Seitenrohr und Dreiweghahn. Das Seitenrohr hat einen Normalschliffkonus zur Verbindung mit der Normalschliffhülse des Probenehmers.

Die Arbeitsweise des Probenehmers wird auf S. 25. ausführlich besprochen. An dieser Stelle genügt die Auseinandersetzung des Prinzips.

Wenn die Luft im Probenehmer genügend verdünnt ist, so wird, bei geeignetem Stand des Dreiweghahnes, die Flüssigkeit, welche die Filterplatte passiert hat, vom Probenehmer aufgenommen. Aus diesem kann die Probe, bei geeigneter Stellung der betreffenden Hähne, leicht zur Untersuchung entfernt werden. Dieser Vorgang kann, so oft man will, wiederholt werden, ohne daß die Auswaschung unterbrochen zu werden braucht.

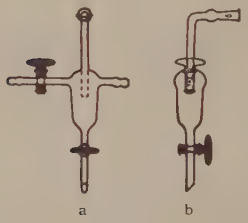


Fig. 14

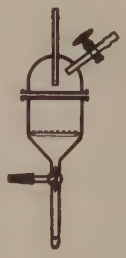


Fig. 15

Fig. 16

Fig. 17

Fig. 18

b) Saugflasche mit 2 Ansatzstutzen.

Bei dem Arbeiten mit den selbsttätigen Apparaturen unter Vakuum kommt alle Flüssigkeit, welche die Filterplatte passiert, in die Saugflasche, und das ist, dem Ziel der Apparaturen gemäß, bei der Auswaschung und der Filtration größerer Mengen natürlich eine erhebliche Menge Flüssigkeit. Die Saugflasche muß also oft entleert werden, was angesichts der schon unter a) geschilderten Aufstellung umständlich ist.

Eine Saugflasche nach Fig. 18 mit zwei Ansatzstutzen und Hahn am Boden macht die Entleerung zu einer Leichtigkeit.

Um das Abbrechen der Ansätze zu vermeiden, sind diese in Gummistopfen eingesetzt, soweit es die Art der Flüssigkeit (meist wohl Wasser) zuläßt. Entsprechende Saugflaschen mit Schliffverbindungen können aber angefertigt werden.

## 7. Hilfsgeräte.

Diese dienen zur Erleichterung und zur Sicherung des Arbeitens mit den Apparaten.

a) Verkürzte Wäscheklammern.

Um Deckel und Filtervorrichtungen zusammenzuhalten, und besonders eine Verschiebung dieser Teile gegeneinander auszuschließen, hält man sie jeweils in einfachster Weise mit z. B. 3 verkürzten Wäscheklammern zusammen (Fig. 19). Der vordere Teil der Klammern wird längs der gestrichelten Linie grade abgesägt. Wenn man eine Druckerhöhung im Raum oberhalb der filtrierenden Schicht vornehmen muß, sind mehr Klammern anzusetzen, z. B. 6.

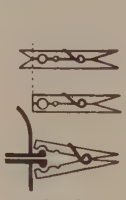


Fig. 19

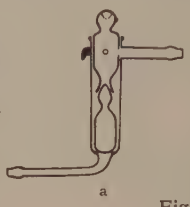


Fig. 20

b) Rückschlagventil.

Das abgebildete Rückschlagventil (Fig. 20a und b) ist ein bekanntes, an welchem einige Verbesserungen angebracht wurden.

Der Schwimmer kann nur kleine vertikale Bewegungen machen. Deshalb wird er, beim Rücklauf des Wassers aus der Wasserstrahlluftpumpe, schnell die konische Hülse des Hahnes abschließen.

Um dem vorzubeugen, daß der Hahn durch einen kräftigen Anschlag des Ventilkegels des Schwimmers, bei einem jähen Wasserrückschlage, herausgestoßen wird, bringt man einen Gummi- oder Federzug an. In zweckmäßiger Weise geschieht dies durch eine Gummischleife, welche von dem Seitenrohr über die Einkerbung im Griff des Hahnes geht und an dem Häkchen befestigt wird.

Es kommt vereinzelt vor, daß der Ventilkegel des Schwimmers im Hahn klemmt. Um diesem abzuhelfen, wird der Hahn um 90° gedreht, wodurch das im vertikalen Außenrohr angebrachte Loch sich mit dem Loch im Stopfen deckt. Die Außenluft drückt dann den Ventilkegel nieder, ohne daß das Vakuum gestört wird. Danach wird der Hahn zurückgedreht.

c) Kuppelungsstücke.

Bei Vakuumarbeiten ist eine Unterbrechung zwischen Vakuumschlauch und Glasrohr durch starke Verklebung mühselig. Sie führt oft zum Abbrechen des Rohres. Es wurde deshalb ein Kuppelungsstück konstruiert, das jetzt aus Pantal-Metall angefertigt wird, und das Vakuumschläuche miteinander verbindet (Fig. 21).

Fig. 21

Das Kuppelungsstück besteht aus zwei Teilen. Jeder wird an das Ende eines Vakuumschlauches angebracht. Der eine, konisch angespitzte Teil

paßt genau in den anderen, konisch ausgebohrten Teil. Zwei Spiralfedern halten in einfacher Weise (welche aus der Figur nicht hervorgeht) die Teile zusammen. Sobald ein Vakuum entstanden ist, drückt die Außenluft die Teile ineinander, wodurch ein völlig vakuumdichter Zusammenschluß erhalten wird.

Die Verbindung ist leicht zu unterbrechen. Man kann auch, indem man beide Teile während eines Augenblickes auseinanderzieht, etwas Luft einlassen, um das Vakuum zu erniedrigen. Auf die Anwendung der Kuppelungsstücke wird auf S. 27 näher eingegangen.

## 8. Schmiere, welche von fettlösenden Flüssigkeiten nicht gelöst wird.

Hähne und Schliffe müssen bei den Apparaten natürlich geschmiert werden. Das geschieht im allgemeinen mit Vaseline, Ramsay-Fett u. dgl.

Bei Arbeiten mit Äther und anderen fettlösenden Flüssigkeiten kann eine solche Schmiere aber nicht gebraucht werden.

Eine gute fettfreie, „ätherfeste" Schmiere wird in folgender Art hergestellt. Man verreibt 20 bis 25 g weißes, technisches Dextrin in einer Porzellanschale mit 35 ccm konz. Glyzerin, indem man das letztere allmählich zufügt. Man erwärmt kräftig, unter stetigem Umrühren mit einem Glasstab, über der Flamme. Es bildet sich eine durchsichtige, honigartige Flüssigkeit, die man zweimal kurz, bis zum Schäumen, zum Aufkochen bringt. Die heiße Schmiere wird durch Watte filtriert und in einer Flasche mit Glas- oder Gummistopfen aufgehoben. Die Schmiere ist anfangs klar. Sie kann sich aber allmählich trüben.

Man kann auch Dextrinum puriss. gebrauchen. Dieses hat eine mehr konstante Zusammensetzung, ist aber viel teuerer. Die Bereitung ist dieselbe, nur muß 25 bis 30 g auf 35 ccm Glyzerin genommen werden. Diese Schmiere ist glasklar und bleibt so.

Eine nach den oben angegebenen Prinzipien angefertigte Schmiere wird von der Firma E. Merck in Darmstadt unter Bestellnummer BZ 6564 hergestellt.

Die ätherfeste Schmiere muß etwas zäher als Vaseline sein, sonst wird sie von dem Ätherdampf weggedrückt.

Man muß, um eine tadellose Schmierung und gute Dichtung der Hähne zu erhalten, auf einige kleine, doch wichtige Punkte achtgeben.

1. Die Hähne und Planschliffe sollen völlig fettfrei sein oder fettfrei gemacht werden, sonst würde der Äther seinen Weg durch die feine Fettschicht finden können.

2. Die Hähne müssen so dünn wie möglich geschmiert werden, damit die Kücken gut und völlig hineingedrückt werden können. Wenn man zuviel Schmiere gebraucht und die Kücken nicht gut hineindrückt, so besteht die Möglichkeit des Leckens.

3. Man achte auf die Durchgängigkeit der Hahndurchbohrungen. Zur Reinigung sind die bekannten Tabakpfeifenwischer sehr geeignet.

4. Man drücke während des Drehens des Hahnes immer die Kücken nach innen.

Die erwähnten Kunstgriffe sind nötig, nicht weil die Schmiere an sich weniger gut als Vaseline ist, sondern der besonderen Eigenschaften des Äthers wegen — Dünnflüssigkeit, hohe Dampfspannung — wodurch er Wege findet und öffnet, welche für Wasser verschlossen sein und bleiben würden.

## 9. Vorschläge und Beispiele für die praktische Arbeit mit den Apparaten.

Diese Vorschläge und Beispiele dienen nur dazu, um einige Anwendungsmöglichkeiten anzugeben. In der Praxis werden sich sicher viel mehr Anwendungsmöglichkeiten ergeben.

Es ist zweckmäßig, die zu beschreibenden Arbeitsvorschläge einzuteilen in:

I. Arbeiten mit Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck.
II. Arbeiten mit Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck.
III. Arbeiten in Fremdgasatmosphäre.

Die Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck (wie Wasser, Alkohol u. dgl.) greifen meistens Gummi nicht an und lösen kein (oder wenig) Fett. Gummischläuche und Vaseline können somit Verwendung finden. Die Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck greifen dagegen meistens Gummi mehr oder weniger an und lösen Fett; Schliffstücke und ätherfeste Schmiere sollen angewendet werden.

Die Arbeitsweise ist grundsätzlich von der Art der gebrauchten Flüssigkeit unabhängig, nur muß bei den Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck der Temperatur im Arbeitsraum Rechnung getragen werden.

### I. Arbeiten mit Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck.

#### a) Selbsttätiges Auswaschen bzw. Filtrieren mit dem Analysentrichter und Papierfilter.

Fig. 22 zeigt eine Anordnung, wobei das Vorratsgefäß nach der Art einer Mariotteschen Flasche eingerichtet ist. Dadurch bleibt der Druck im Filterraum konstant. Dies ist zweckmäßig und einfach, aber überhaupt nicht notwendig. Ein gewöhnlicher Trichter ist auch gut verwendbar, denn die Druckerniedrigung, infolge des

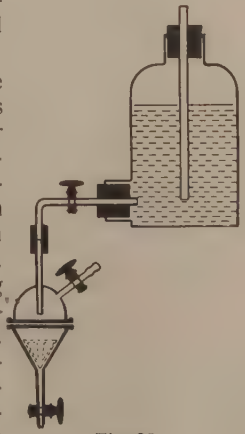


Fig. 22

Leerwerdens des Vorratsbehälters, übt kaum einen merklichen Einfluß auf den Stand des Niveaus aus.

Die Filtervorrichtung ist hier der Analysentrichter mit in geeigneter Weise (S. 20) angebrachtem Papierfilter (90 mm ⌀).

Arbeitsweise beim Auswaschen.

Bei offenem Hahn am Stielrohr des Trichters bringt man den auszuwaschenden Niederschlag auf das Filter. Meist wird wohl der Niederschlag durch gewöhnliche Filtration auf dem Filter gesammelt werden. Die Planschliffe am Trichter und Deckel werden mit Vaseline geschmiert. Man setzt den Deckel auf den Trichter, befestigt ihn mit drei verkürzten Wäscheklammern und verbindet das Zulaufrohr am Deckel mittels Gummischlauches mit dem Ablaufrohr des mit Waschflüssigkeit gefüllten Vorratsbehälters. Der Hahn am Trichterstiel und der Niveauhahn am Deckel werden geschlossen und der Hahn am Vorratsgefäß ganz (jedenfalls genügend weit) geöffnet. Nachdem ein paar Tropfen auf den Niederschlag gefallen sind, hört das Tropfen auf. Der Niveauhahn wird ein wenig geöffnet. Es fließt langsam oder tropfenweise Flüssigkeit zu. Wenn das gewünschte Niveau, z. B. 5 mm unterhalb der Oberkante des Papierfilters, erreicht ist, wird der Niveauhahn geschlossen. Das Zutropfen der Waschflüssigkeit hört auf. Jetzt öffnet man den Ablaufhahn am Trichterstiel, aber nur so weit, daß die Flüssigkeit unten langsam abtropft. Das Niveau bleibt konstant, weil oben ebenso viel zuläuft als unten abläuft und keine Luft längs des Papierfilters entweichen kann.

Man muß sich natürlich nach einiger Zeit vergewissern, ob das Niveau wirklich konstant bleibt. Nur ausnahmsweise steigt das Niveau. Dann ist ein Fehler gemacht: der Niveauhahn oder der Planschliffrand lassen Luft entweichen.

Wenn man die Flüssigkeit unten nicht zu schnell abtropfen läßt, braucht man, wenn man zuvor für die gute Anschmiegung des Papierfilters Sorge getragen hat, keine Störung der dichten Anlage zu befürchten.

Arbeitsweise beim Filtrieren mit gegebenenfalls anschließendem Auswaschen.

Die Arbeitsweise ist prinzipiell die gleiche wie oben beschrieben. Nur kommt jetzt die zu filtrierende Flüssigkeit in den Vorratsbehälter. Nach Beendigung der Filtration kann, wenn gewünscht, der Niederschlag gewaschen werden. Man füllt das Vorratsgefäß dazu einfach mit der Waschflüssigkeit.

Statt des Analysentrichters kann man genau in derselben Weise einen Büchner-Trichter mit Papierfilter (⌀ 55 mm) verwenden. In diesem Falle kann auch nach der Vorschrift des Abschnitts d) abgesaugt werden.

### b) Selbsttätiges Filtrieren, Auswaschen oder Extrahieren mittels Glasfilternutsche. Anwendung eines Hebers.

Fig. 23 zeigt nicht nur die selbsttätige Anwendung einer Glasfilternutsche, aber zugleich auch eine besondere Anordnung, in welcher ein ganz gewöhnliches Gefäß, das so groß sein kann, wie man wünscht, als Vorratsbehälter zu benutzen

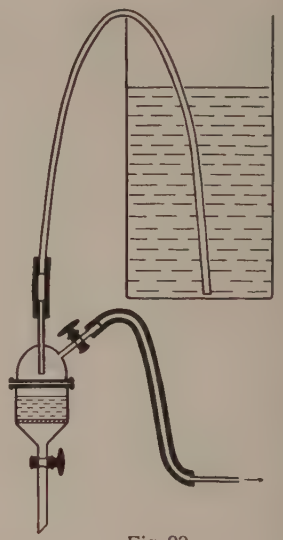


Fig. 23

ist. Auch ergibt sich aus diesem Beispiel, daß der Niveauhahn noch für andere Zwecke als für die Regulierung des Niveaus zu gebrauchen ist.

Grundsätzlich stimmt die Arbeitsweise mit der schon unter a) angegebenen überein. Über die Filterschicht braucht man sich jetzt überhaupt keine Sorge zu machen: die Glasfilterplatte ist fest und randdicht eingeschmolzen. Dadurch kann auch der Flüssigkeitszu- oder -ablauf so schnell vonstatten gehen, wie man wünscht.

Der Deckel ist mittels eines Hebers mit dem Gefäß verbunden. Nimmt man den absteigenden Heberarm lang, z. B. 1 m, so wird auf die Flüssigkeit auf der Filterplatte ein ziemlich kräftiger Überdruck ausgeübt.

Arbeitsweise.

Es braucht nur beschrieben zu werden, wie der selbsttätige Arbeitsgang eingeschaltet wird. Am Niveauhahn wird ein dünner, gewöhnlicher Gummischlauch befestigt. Auf der Filterplatte befindet sich noch keine Flüssigkeit, wohl aber der auszuwaschende Niederschlag oder die auszuziehenden Substanzen: Organstücke[5]), Bodenproben usw.

Der Hahn am Trichterrohr wird geschlossen, der Niveauhahn geöffnet. Man saugt leicht am Gummischlauch und setzt somit den Heber in Tätigkeit. Sobald der Heber wirkt, hört man mit dem Saugen auf und schließt den Niveauhahn. Dieser wird jetzt ein wenig geöffnet. Die Flüssigkeit läuft zu und man stellt sie auf das gewünschte Niveau ein. Dann wird der Niveauhahn geschlossen, der Ablaufhahn an der Nutsche, nach Wunsch mehr oder weniger weit, geöffnet und der Apparat arbeitet selbsttätig weiter. Eine Unterbrechung und erneute Ingangsetzung ist jeder-

[5]) Zum Auslaugen von Organstücken eignet sich auch besonders gut der Büchner-Trichter, mit oder ohne Papierfilter (s. S. 20).

zeit durch Schließen bzw. Öffnen des Ablaufhahnes herbeizuführen.

Zum Filtrieren wird die zu filtrierende Flüssigkeit in das Vorratsgefäß gefüllt.

Diese Anordnung macht es möglich, daß, wenn erwünscht, die Trübe gerührt oder erwärmt wird.

### c) Kombination von leichtem Überdruck und Unterdruck. Saugflasche als Aspirator.

Diese, von Frl. F. Westendorp Boerma angegebene, einfache Kombination erhellt aus Fig. 24. Die Saugflasche wird zuvor mit Wasser gefüllt. Durch Anbringen eines Gummischlauches am Ablaufhahn der Saugflasche wird der Sog erhöht. Setzt man die Vorratsflasche hoch, so wird der Überdruck vergrößert.

#### Arbeitsweise.

Eine ausführliche Beschreibung der Arbeitsweise erübrigt sich. Nach Einstellung des richtigen Niveaus werden die Hähne c und d, nach Wunsch teilweise oder ganz, geöffnet.

Die Arbeit mit den selbsttätigen Apparaturen, besonders mit denen, welche eine Glasfilterplatte haben, ist eine wesentliche Erleichterung, wenn man schwer filtrierbare, z. B. eiweißhaltige, Lösungen behandeln muß. Die langsame Filtration geschieht dann automatisch.

Man wird beim Filtrieren solcher Lösungen im allgemeinen zweckmäßig nicht gleich das feinste Filter anwenden, sondern erst mit einem gröberen vorarbeiten und stufenweise bis auf das feinste zu benutzende Filter gehen. Wenn es sich z. B. um Gewinnung eines bakterienfreien Filtrats handelt, so filtriert man erst durch eine Filterplatte mit groben, dann mit feineren Poren und schließlich mit der Platte, welche Bakterien zurückhält.

Diese Filtration wird also meistens ohne Vakuum angefangen und unter Vakuum beendet werden.

### d) Selbsttätiges Auswaschen unter Vakuum. Verwendung des Probenehmers.

1. Glasfilternutsche mit Probenehmer. Wie Fig. 25 zeigt, ist die Nutsche mit einem Dreiweghahn c und mit einem Seitenrohr mit Normalschliffkonus versehen. Mit dem Seitenrohr ist der Probenehmer mittels Normalschliffhülse verbunden. Durch ein Gabelrohr mit 2 Hähnen sind Probenehmer und Saugflasche an die Vakuumleitung parallel angeschlossen, so daß in beiden das gleiche Vakuum erzeugt werden kann. Beim Probenehmer ist der Vakuumschlauch mit dem hahnlosen Seitenrohr (hinter der Zeichnung gedacht) verbunden. Der Hahn d sieht grade nach vorn.

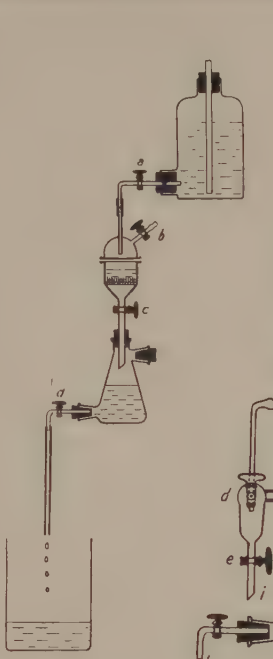



Fig. 24

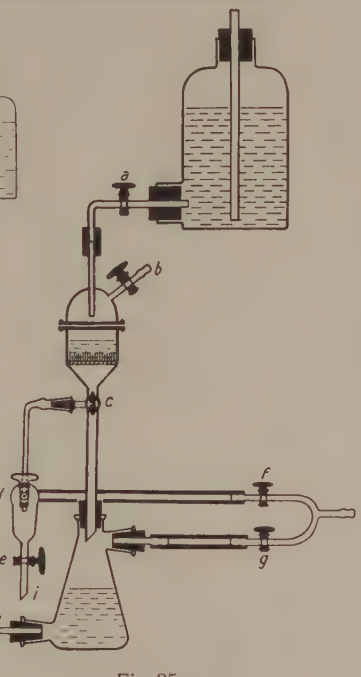



Fig. 25

#### Arbeitsweise für das Auswaschen.

Der Niederschlag ist in geeigneter Weise auf das Filter gebracht. Danach ist der Deckel aufgesetzt, mittels der Klammern befestigt und mit dem Vorratsgefäß verbunden. Am Anfang werden alle Hähne geschlossen. Weder im Probenehmer noch in der Saugflasche ist ein Vakuum. Der Dreiweghahn c wird ⊕ gestellt.

#### Einstellung des Niveaus.

a öffnen, b öffnen. Spülwasser läuft zu. Bei Erreichung des gewünschten Niveaus b schließen.

#### Anschluß an Vakuum. Auswaschen.

f und g öffnen. In Probenehmer und Saugflasche herrscht das gleiche Vakuum. Die selbsttätige Auswaschung tritt in Tätigkeit.

#### Probenehmen.

c ⊕. Hierdurch ist der Weg zur Saugflasche verschlossen und der Weg zum Probenehmer geöffnet. Der Probenehmer füllt sich. Die Auswaschung ist nicht unterbrochen. Wenn Probenehmer gefüllt, c ⊕. Die Spülflüssigkeit kommt wieder in die Saugflasche. Jetzt f schließen. Der Probenehmer ist von der Vakuumleitung abgeschlossen. d öffnen. Außenluft tritt in den Probenehmer. e öffnen. Die Probe läuft aus. Währenddessen geht die Auswaschung ruhig weiter.

#### Spülung des Probenehmers.

d und e schließen. An i wird zweckmäßig ein kurzer Gummischlauch befestigt und in einen Becher mit Waschflüssigkeit getaucht. c ⊕. Hierdurch entsteht eine Verbindung zwischen Probenehmer und

Saugflasche und herrscht somit im Probenehmer ein Vakuum. e nur ein wenig öffnen. Das Spülwasser fließt durch den Probenehmer in die Saugflasche. Zur Beendigung der Spülung e schließen. c ⊕. Das Auswaschen des Niederschlages geht weiter; d und e öffnen. Der Probenehmer entleert sich. d und e schließen, f öffnen. Der Probenehmer ist wieder an die Vakuumleitung angeschlossen und wieder arbeitsfertig.

Entleerung der Saugflasche.

f und g schließen. Hierdurch werden Saugflasche und Probenehmer von der Vakuumleitung getrennt. c ⊖. Der Probenehmer steht nur mit der Saugflasche in Verbindung. d öffnen. Durch den Probenehmer hindurch kann die Außenluft in die Saugflasche kommen. h öffnen. Die Saugflasche entleert sich. Hiernach h und d schließen. c ⊕, f und g öffnen. Das Waschen geht weiter und der Probenehmer ist zugleich wieder arbeitsfähig.

Die beschriebenen Handgriffe sind die gewöhnlichen, regelmäßig angewendeten. Man kann aber unter Umständen noch von einigen anderen Möglichkeiten Gebrauch machen.

Beseitigung etwaiger Verstopfungen der Glasfilterplatte.

Alle Hähne werden geschlossen, c ⊖. Der Niveauhahn b wird in geeigneter Weise an Vakuum gelegt. d wird geöffnet. Hierdurch ist der Raum unterhalb der Filterplatte mit der Außenluft verbunden. b vorsichtig und nur ein wenig öffnen. Es entsteht im Raum oberhalb der Platte allmählich eine Luftverdünnung, wodurch von unten Luft in ruhigem Tempo durch die Platte gesaugt wird.

Spülung des Probenehmers und auch des Raumes unterhalb der Filterplatte.

Bei der schon beschriebenen Spülung des Probenehmers wird der Raum unterhalb der Filterplatte nicht gereinigt. Es kann wünschenswert sein, z. B. wenn die letzte Probe genommen wird, daß man zuvor alle anhaftenden Reste der auszuwaschenden Substanz entfernen will. Dies kann folgendermaßen geschehen.

Alle Hähne schließen. c ⊕. b an Vakuum legen, bei i einen Gummischlauch anbringen und diesen in einen Becher mit Waschflüssigkeit tauchen, e öffnen, b vorsichtig und nur ein wenig öffnen. Oberhalb der Filterplatte wird die Luft langsam verdünnt. Luft aus dem Raum unterhalb der Filterplatte und aus dem Probenehmer wird durch die Platte gesaugt, und Probenehmer und Raum unterhalb der Platte werden von unten aus mit Waschflüssigkeit gefüllt. Hiernach b schließen, c ⊕ und g öffnen. Das Wasser unterhalb der Filterplatte entleert sich in die Saugflasche. d und e öffnen. Der birnenförmige Teil des Probenehmers entleert sich. c ⊖. Die Flüssigkeit aus dem Rohr mit Schliff fließt in die Saugflasche.

Die Arbeitsweise für das Filtrieren mit gegebenenfalls anschließendem Auswaschen, ist bei der beschriebenen Anordnung leicht durchzuführen. Die verschiedenen Handgriffe brauchen wohl nicht näher angegeben zu werden. Sie sind prinzipiell schon unter Ia) S. 23 beschrieben.

2. Vorstoß mit Filtertiegel und mit Probenehmer. Anschluß mehrerer Apparate. Verwendung der Kuppelungsstücke. Fig. 26 zeigt den Vorstoß, in welchem der Filtertiegel mittels Gummimanschette befestigt ist. Der Vorstoß hat Dreiweghahn und Seitenrohr. Der Probenehmer ist angebracht. Grundsätzlich hat man hier die gleichen Verhältnisse wie in Fig. 25. Grundsätzlich sind deshalb auch die gleichen Operationen möglich.

Die Figur zeigt als Neues einen Aufbau für 3 Apparate an einer Vakuumleitung und veranschaulicht eine ausgiebige Verwendung der Kuppelungsstücke. Diese sind geöffnet abgebildet.

Man sieht an jedem Ende eines gläsernen Rohres — am Probenehmer, an der Saugflasche, an den Verteilungsröhren — ein kurzes Stück Gummischlauch, worin eine Hälfte eines Kuppe-

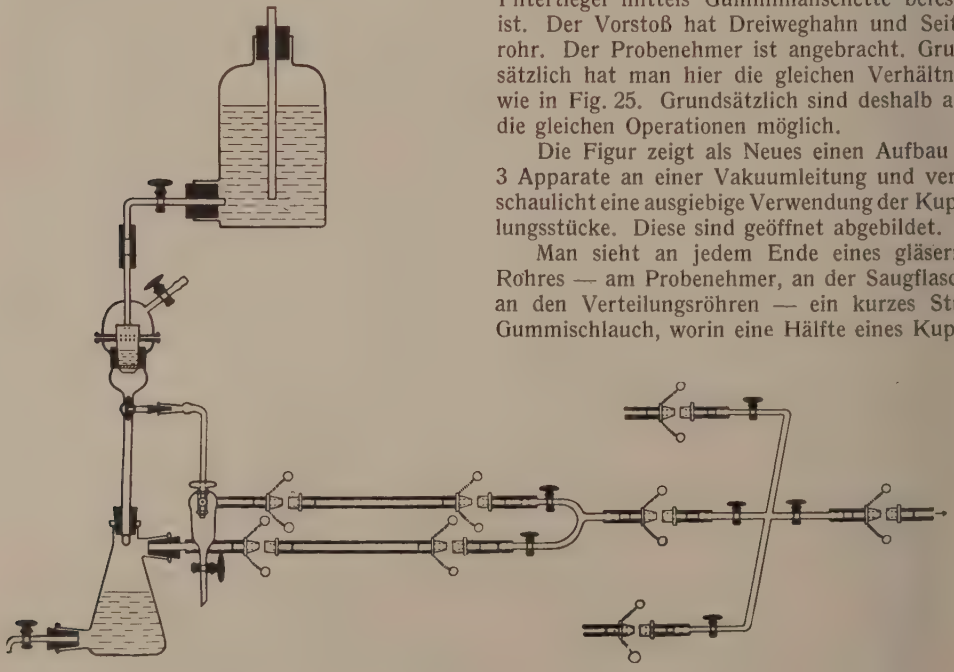


Fig. 26

lungsstückes angebracht ist. Diese Kombination von Gummischlauch und Kuppelungsstück wird niemals von den Röhren abgenommen. Zwischen Gabelrohr und Apparat sind zwei längere Gummischläuche angegeben. Bei jedem sind an den Enden Hälften eines Kuppelungsstückes angebracht. Es ist klar, daß in dieser Weise Apparate leicht angeschlossen und abgenommen werden können.

Einen besonderen Vorteil hat das Kuppelungsstück noch für die Anwendung des Probenehmers.

Aus Fig. 26 geht deutlich hervor, daß durch Lösung eines Kuppelungsstückes der Probenehmer an sich, ohne Mühe, abgenommen werden kann. Der Probenehmer kann hierdurch für sich allein gespült werden. Auch genügt jetzt ein einziger Probenehmer für mehrere Apparate, da er von Fall zu Fall an jeder der Filtervorrichtungen angesetzt werden kann.

Wie schon gesagt, ist die Arbeitsweise des Apparates von Fig. 26 grundsätzlich der des Apparates von Fig. 25 gleich. Es müssen aber notwendig einige Bemerkungen gemacht werden.

Beim Filtertiegel ist der dichte Sitz von Tiegel und Manschette im Vorstoß unbedingt erforderlich, sonst wird Luft weggesogen und läuft mehr Flüssigkeit zu als ab. Das Niveau im Tiegel steigt dann und der Tiegel läuft schließlich über. Die Manschette muß mit Glyzerin etwas befeuchtet und der Tiegel gut angedrückt werden. Man muß aber nach einiger Zeit auf die Konstanz des Niveaus achten. Bei Verwendung des Vorstoßes mit Schliff (Fig. 13), ist Undichtigkeit praktisch nicht zu befürchten. Die unter I. (S. 26) beschriebene Beseitigung von Verstopfungen und Spülung des Raumes unterhalb der Filterplatte ist auch beim Vorstoß mit Filtertiegel möglich, aber nur wenn man einen geeigneten Gummiring zwischen der Innenfläche des Deckels und dem Oberrand des Tiegels anbringt, der das sonst unvermeidliche Hochdrücken (und Zerbrechen!) des Tiegels verhindert.

### e) Perkolator. Anwendung mit Flüssigkeiten von niedrigem Dampfdruck (Wasser, Alkohol u. dgl.).

Da diese Flüssigkeiten meistens Gummi nicht angreifen und Vaseline nicht lösen, so braucht man keine besonderen Maßregeln zu treffen. Der hohe Siedepunkt der Flüssigkeit ist Ursache, daß man die Außentemperatur nicht zu berücksichtigen braucht. Die Arbeitsweise des Perkolators versteht sich an Hand von Fig. 27 von selbst.

Man kann statt eines Scheidetrichters natürlich auch eine Flasche als Vorratsgefäß anwenden.

Der Perkolator braucht überhaupt nicht immer mit der auszuziehenden Substanz (z. B. einer Droge) gänzlich gefüllt zu sein. Um dem Aufspritzen von Tropfen bei geringerer Einfüllung des Perkolators, wenn gewünscht, vorzubeugen, kann man das Zulaufrohr mit einem angesetzten Gummischlauch verlängern.

Zweckmäßig läßt man die Substanz genügend lange mit der Flüssigkeit in Berührung, damit letztere gut in die Substanz eindringen kann. Dann öffnet man den Hahn am engen Ablaufrohr. In feinen Tropfen fällt die Flüssigkeit, welche die meisten Extraktivstoffe enthält, klar filtriert ab; oben läuft ebenso langsam in feinen Tropfen neue Extraktionsflüssigkeit zu. Die auszuziehenden Substanzen werden somit von oben nach unten ganz gleichmäßig ausgezogen.

Nach beendeter Extraktion kann man den an der extrahierten Substanz haftenden Flüssigkeitsrest dadurch entfernen, daß man, nachdem zuvor 2 oder 3 Wäscheklammern mehr am Deckel angebracht wurden, ein Gummigebläse an den Niveauhahn ansetzt und bei geschlossenem Hahn am Vorratsbehälter einen Überdruck erzeugt.

Dieselbe Arbeitsweise kann natürlich auch bei allen bisher beschriebenen Apparaten zum Abtrocknen der Festkörper auf der Filterplatte angewandt werden.

### II. Arbeiten mit Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck.

Auf S. 19, 21 und 23 ist schon auseinandergesetzt, daß diese Flüssigkeiten besondere Umstände erfordern, auch dadurch, daß sie meist Gummi angreifen und Fett lösen. Man kann deshalb nur Apparate mit Schliffverbindungen gebrauchen und muß als Schmiere eine fettfreie, nicht von den Flüssigkeiten lösliche verwenden.

Grundsätzlich können alle beschriebenen Vorrichtungen auch mit Äther u. dgl. verwendet werden.

Beim Analysentrichter mit Papierfilter ist zu beachten, daß die Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck die Eigenschaft haben, das Papierfilter von der Glaswand abzulösen. Fig. 28 zeigt schematisch, daß man durch Einlegen eines unter 60° geschliffenen Ringes, von geeignetem Durchmesser, das Papierfilter gegen die Glaswand drücken kann.

Fig. 27

Fig. 28

Fig. 29

Die Verwendung von Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck bei den Apparaten muß weiter noch mit einigen Kunstgriffen geschehen, weil, wie schon auf S. 19 kurz erwähnt wurde, infolge des niedrigen Siedepunktes Temperaturdifferenzen den Stand des Niveaus beeinflussen. Da für Extraktionszwecke am meisten ein Perkolator Verwendung findet, wird das Arbeiten ausführlich an Hand dieses Apparates beschrieben.

a) Perkolator. Anwendung mit Flüssigkeiten von hohem Dampfdruck.

Als Extraktionsflüssigkeit wird für die Beschreibung Äther (als Prototyp der in Frage kommenden Flüssigkeiten) genommen.

Aus Fig. 29 geht hervor, daß die Filtervorrichtung die gleiche ist wie in Fig. 27. Nur der Deckel ist ein anderer. Das Zulaufrohr ist mit einer Normalschliffhülse versehen und ragt nach unten 5 mm aus der Planschliffebene hervor. Der Zweck dieser Verlängerung wird bei der Beschreibung der Arbeitsweise erläutert werden.

Als Vorratsgefäß dient ein Scheidetrichter mit Normalschliffkonus, genau auf die Hülse des Deckels passend. Gummi ist somit völlig vermieden. Hähne und Schliffe sind mit der ätherfesten Schmiere dünn geschmiert. — Nimmt man statt des Scheidetrichters eine Stutzenflasche, so muß das Abflußrohr mit einem Normalschliffkonus abgeschlossen sein.

Arbeitsweise.

Die Drogen werden in den Perkolator bis zu höchstens einigen mm von der Ringmarke, welche selbst 25 mm unterhalb des Perkolatorrandes angebracht ist, eingefüllt.

Die Drogenmenge kann übrigens so klein, wie man wünscht, genommen werden. Deckel und Scheidetrichter werden aufgesetzt und alle Hähne geschlossen. Man füllt den Scheidetrichter. Der Niveauhahn wird ganz, der Hahn am Scheidetrichter nur ein wenig geöffnet. Langsam tropft der Äther auf die Drogen, vertreibt die Luft zwischen den festen Teilen und verdampft zugleich etwas. Die Luft im Perkolatorraum nimmt somit jetzt schon Ätherdampf auf, was sonst doch unvermeidlich, aber dann langsamer geschieht.

Nachdem der Äther das gewünschte Niveau erreicht hat, wenn somit die Drogen mit Äther überdeckt sind, wird der Hahn am Scheidetrichter geschlossen. Das Niveau, welches der Äther nach Überdeckung der Drogen einnimmt, wird das Arbeitsniveau genannt. Letzteres kann so hoch oder so niedrig man wünscht eingestellt werden, soll aber die Ringmarke nicht überschreiten. Diese Marke gibt also das höchste Arbeitsniveau an.

Der Niveauhahn bleibt weiterhin so lange offen, bis mindestens 20 Min. nach Beginn des Ätherzulaufes verflossen sind. In dieser Zeit ist die Verdampfung des Äthers weitergegangen. Luft ist durch den Niveauhahn entwichen, und der Gesamtdruck von Luft und Äther ist dem Druck der Außenluft gleich. Zugleich hat der Äther Gelegenheit gehabt, in die Drogen einzudringen. Jetzt wird der Hahn am Scheidetrichter ein wenig geöffnet und nachdem das, meist etwas gesunkene, Ätherniveau wieder seine ursprüngliche Stelle eingenommen hat, wird der Niveauhahn geschlossen. Der Äther verdampft aber auch nach 20 Min. noch etwas. Man sieht dies daran, daß, wenn einige Zeit nach dem Schließen des Niveauhahnes verflossen ist, eine Luft-Äther-Blase durch den Scheidetrichter hinauf entweicht. Wenn der Hahn am Scheidetrichter nur ein wenig geöffnet ist — und so soll er sein und bleiben! — so läuft kaum etwas Äther hinzu. Man wartet aber nicht, bis der Gleichgewichtszustand vollkommen erreicht ist[6]), sondern öffnet den Ablaufhahn am Trichterrohr, und zwar nur so weit, daß der Äther mit Extraktivstoffen langsam abtropft. Meist fängt das Zulaufrohr jetzt schon ebenfalls zu tropfen an. Aber das ist bei Äther nicht, wie bei Wasser, eine Notwendigkeit. Der Äther verdampft ja meistens noch etwas. Nach dem Dalton'schen Gesetz stört der Äther sich nicht an der Anwesenheit von Luft, sondern verdampft solange, bis er seine, der vorherrschenden Temperatur zugehörige Dampfspannung erreicht hat. Das kann innerhalb 20 Min. der Fall sein, meistens ist aber das Gleichgewicht dann noch nicht ganz erreicht. Der verdampfende Äther erhöht den Druck im Perkolatorraum. Es kann nun wieder etwas Luft und Äther nach oben entweichen. Fast immer sinkt aber das Ätherniveau. Der Äther tropft dann unten hauptsächlich infolge des vom Dampf und Luft auf ihn ausgeübten Überdruckes ab. Aus dem Zulaufrohr kann noch kein Äther zufließen.. Aber nach kurzer Zeit fängt auch das Zulaufrohr zu tropfen an. Jetzt ist der Gleichgewichtszustand praktisch erreicht. Man öffnet den Niveauhahn, stellt das Niveau auf die festgestellte Höhe, schließt den Niveauhahn, und der Apparat arbeitet ruhig, selbsttätig weiter, als ob er Wasser enthält.

Es kann später nötig sein, das wieder etwas gesunkene Niveau aufs Neue einzustellen; im übrigen kann der Apparat sich selbst überlassen werden.

Man muß aber den Temperaturschwankungen im Arbeitsraum Rechnung tragen.

Temperaturerhöhung ist nicht zu befürchten. Es verdampft mehr Äther, der Druck im Perkolator steigt, das Niveau sinkt und stellt sich auf eine niedrigere Stelle ein, wenn die Temperatur wieder konstant geworden ist. Allein es muß jetzt der Niveauhahn einen Moment geöffnet werden, um dem Arbeitsniveau seine ursprüngliche Stelle zu geben, wenn durch die Senkung des Niveaus die Drogen nicht mehr ganz von dem Äther überdeckt sein sollten.

Temperaturerniedrigung im Arbeitsraum ist Ursache, daß das Ätherniveau steigt, und zwar ziemlich erheblich. Im Perkolatorraum verschwindet Ätherdampf, weil er kondensiert. Das verschwundene Volumen wird durch den aus dem Vorratsgefäß zulaufenden Äther ergänzt. Demzufolge steigt das Niveau. Spezielle Versuche haben erwiesen, daß bei einer Temperaturerniedrigung von 10° C (z. B. von

[6]) Selbstverständlich ist nichts dagegen einzuwenden, daß man wartet, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist, also bis keine Luft und Ätherdampf mehr nach oben entweichen. Meist wird man sogar länger warten, um dem Äther noch mehr Gelegenheit zum Eindringen in die Drogensubstanz zu geben.

*Soeben erschien:*

# Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten

Von

**Prof. Dr. A. Merz**

Direktor des Instituts für Metallkunde an der Bergakademie Clausthal

*(Technische Fortschrittsberichte Band 44)*

VIII, 49 Seiten, mit 6 Bildtafeln und 33 zum Teil farbigen Abb. (1938). Preis RM 5.—, geb. RM 6.—.

**Hauptkapitel des Inhaltes:** Einleitung — I. Schlämmanalyse — II. Mikroskopische Prüfung der Korngröße — III. Prüfung der Polierfähigkeit — IV. Härtebestimmung — V. Prüfung der spezifischen Lockerheit der Kreiden (Schüttgewicht) — VI. Messung des Farbgrades — VII. Adsorptionsfähigkeit — Literatur.

Die Hauptverbraucher von extra leicht gefällten Kreiden, die Zigarettenpapier- und die Zahnpasten-Industrie, verlangen geringe, gleichmäßige Absitzgeschwindigkeit, rein weiße Farbe, feines und weiches Korn, gute Polierfähigkeit und hohes Adsorptionsvermögen.
Der Verfasser zeigt, wie mit neuen, in der Kreideherstellung noch nicht angewandten Untersuchungsmethoden obige Eigenschaften einwandfrei bestimmt werden können und eine Einstufung der verschiedenen Kreidesorten je nach den Anforderungen des Verbrauchers möglich ist. Die zahlreichen instruktiven, zum Teil farbigen Abbildungen stellen eine wertvolle Bereicherung dieses Buches dar.

**VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG**

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

Ich (wir) bestelle(n) hiermit bei der Buchhandlung

.....

.....

aus dem Verlag

**Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.**

**Merz: Bewertung chemisch gefällter Kreiden**

..... Exemplar(e) brosch. .....RM **5.—**

..... ..... Exemplar(e) geb. .....RM **6.—**

Betrag liegt bei — wird gleichzeitig überwiesen ist durch Nachnahme zu erheben

(Nichtzutreffendes bitte durchzustreichen!)

Name (mögl. Stempel): .....

Ort: .....

Straße: .....

## Bestellkarte

An die Buchhandlung

.....

..... .....

.....

*Soeben erschien:*

# Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen

## Grundlagen und Richtlinien für die praktische Durchführung der Eloxalverfahren

von

**Dr. A. Jenny, Berlin**

XII, 224 Seiten, mit 107 Abbildungen
Preis RM 14.—, in Leinen geb. RM 15.—
*(Technische Fortschrittsberichte Band 42)*

Die elektrolytische und chemische Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium und seinen Legierungen sowie deren Anwendung ist heute in der Wissenschaft und vor allem in der Technik ein sehr wichtiges Arbeitsgebiet. Es wird daher bei dem vorhandenen Bedürfnis nach einem wirksamen Korrosionsschutz für das Aluminium und seine mechanisch hochwertigen Legierungen von Praxis und Forschung lebhaft begrüßt werden, daß ein namhafter Fachmann einen Überblick über die bisherigen Ergebnisse und deren Auswertung gibt.

Der Verfasser legt, damit den Charakter der Sammlung wahrend, Wert auf eine allgemeinverständliche Art der Darstellung und gibt dort, wo es notwendig erscheint, Erklärungen über die in Frage kommenden elektrochemischen Theorien, um auch dem nicht in der Elektrochemie bewanderten Leser ein Eindringen in die Materie zu ermöglichen.

Der **allgemeine** Teil bringt einen Überblick über die elektrochemischen Vorgänge und das Verhalten der Metalle gegen

*VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG*

September 1938

***Zu beziehen durch jede Buchhandlung***

Gase und die anodischen Vorgänge an Metallelektroden. Daran schließen sich Ausführungen über die chemischen Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen, über das elektrolytische Verhalten und die anodische Oxydation des Aluminiums und die Behandlung mit den verschiedenen Stromarten an.
Der **spezielle** Teil berichtet über die Schutzschichten, die chemischen Vorgänge an den Elektroden und im Elektrolyten, die Badüberwachung und die Ausübung der technischen Oxydationsverfahren u. v. a. m.
Schließlich wird noch ein Überblick über die chemischen Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium und seinen Legierungen mit besonderer Berücksichtigung des MBV-Verfahrens gegeben.
Ohne Zweifel gibt das Werk allen interessierten Kreisen wertvolle Anregungen und Aufschlüsse und wird damit in den chemischen Laboratorien, den Betrieben der Industrie und in der Wissenschaft gern benutzt werden.

---

## *Aus dem Inhalt:*

### ALLGEMEINER TEIL:

1. **Die Vorgänge bei der Auflösung von Salzen in Wasser**
   Lösungsdruck — Osmotischer Druck — Dissoziationsgrad — Vorgänge bei der Neutralisation — Hydrolyse.
2. **Das Verhalten der Metalle gegen Flüssigkeiten**
   Indifferente Flüssigkeiten — Wässerige Lösungen — Neutrale Salzlösungen. Elektrolytisches Potential — Vorzeichen des elektrolytischen Potentials — Gleichung von *W. Nernst* — Galvanische Elemente, Potentialdifferenz (EMK) — Elektrolytisches Normalpotential — Messung der Potentiale. Polarisation — Elektrochemische Spannungsreihe — Auflösung der Metalle — Lokalelemente — Homogene und heterogene Legierungen. Resistenzgrenze — Konzentrationspolarisation — Sauerstoffkonzentrationselement — Auflösung reiner Metalle durch Säuren — Wasserzersetzung durch Metalle — Überspannung des Wasserstoffs und Sauerstoffs — Verschiebung des Potentials durch ungleiche Belüftung.
3. **Das chemische Verhalten der Metalle gegen Gase**
   Oxydation der technischen Schwermetalle an der Luft — Passivität.
4. **Die anodischen Vorgänge an den Metallelektroden**
   Polarisationsspannung — Zersetzungsspannung — Reststrom.
5. **Die chemischen Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen**
   Oxydation an der Luft — Verhalten des Aluminiums gegen wässerige Lösungen — Einwirkung von Säuren — Einwirkung von Basen — Einwirkung von Salzlösungen auf Aluminium — Korrosionshemmende Zusätze. Stabilisatoren. Inhibitoren — Einwirkung verschiedener Stoffe auf Reinaluminium — Übersicht über die Einwirkung der verschiedenen Stoffe — Chemisches Verhalten des raffinierten Aluminiums — Verhalten der Aluminiumlegierungen.

---

*VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG*

**6. Das elektrolytische Verhalten des Aluminiums und anderer Ventilmetalle**
Geschichtlicher Rückblick — Zusammenfassung der Ergebnisse des geschichtlichen Rückblicks — Verschiedene Ventilmetalle — Klassifizierung der metallischen Anoden — Kathodisches Verhalten des Aluminiums.

**7. Die anodische Oxydation des Aluminiums**
A. Gleichstrombehandlung
B. Wechselstrombehandlung
C. Wachstum der Oxydschichten bei Gleichstrom- und Wechselstrombehandlung
D. Einfluß der Temperatur auf das Wachstum der Schicht
E. Einfluß der Zusammensetzung des Metalls auf die Schichtdicke
F. Zusammensetzung der Oxydschichten

**SPEZIELLER TEIL:**

**8. Die Eigenschaften der Aluminiumoxydschichten**
Spezifisches Gewicht — Härte, Verschleißfestigkeit — Einfluß des Grundmaterials und des Oxydationsverfahrens — Biegefähigkeit, Tiefziehfähigkeit — Temperaturbeständigkeit — Haftfestigkeit — Eigenfarbe der Oxydschichten — Lichtreflexionsvermögen — Wärmestrahlungsvermögen — Porosität der Oxydschichten — Dielektrizitätskonstante, Durchschlagsfestigkeit — Korrosionsbeständigkeit — Methoden der Korrosionsprüfung.

**9. Chemische Vorgänge an den Elektroden und im Elektrolyten**

**10. Badüberwachung**
Erschöpfung und Ergänzung der Oxalsäurebäder — Erschöpfung und Ergänzung der Schwefelsäurebäder — Verunreinigungen der Bäder, ihre Vermeidung und Beseitigung.

**11. Materialbeschaffenheit und Form der Gegenstände als Ursachen von Fehlern in der Schicht**
Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit — Einfluß des Gefügezustandes — Tiefenwirkung der elektrolytischen Oxydationsbäder — Einfluß der Form der zu behandelnden Gegenstände (Drähte, Hohlkörper, Flaschen, Rohre, umgebördelte Teile) — Aus mehreren Teilen zusammengesetzte Gegenstände: zusammengeschweißte und -genietete Teile, Gegenstände mit Teilen aus Schwermetall.

**12. Die technischen Verfahren der elektrolytischen Oxydation von Aluminium und Aluminiumlegierungen**
Übersicht — Verfahren von *Bengough und Stuart.*

**13. Richtlinien für die praktische Durchführung der Eloxalverfahren**
Schematische Darstellung der Arbeitsgänge
A. Mechanische Vorbearbeitung (Schleifen, Polieren, Mattieren).
B. Chemische oder elektrolytische Vorbereitung.
C. Eloxieren.
D. Nachbehandlung der Eloxalschichten.

**14. Die chemischen Verfahren der Oberflächenbehandlung**
a) Mattieren — b) Oxydische Schutzschichten — MBV-Verfahren — Jirotka-Verfahren — Protal-Verfahren — Pacz-Verfahren.

---

*VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG*

**Erzeugung von Eisen und Stahl** Von Prof. Dr.-Ing. **Robert Durrer,** Vorsteher des Eisenhüttenmännischen Instituts der Technischen Hochschule Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 39.)* VIII, 159 S., mit 78 Abb. (1936). RM 10.—, geb. RM 11.—.

**Chemische Thermodynamik** Einführung in die Lehre von den chemischen Affinitäten und Gleichgewichten Von o. Prof. Dr. **Hermann Ulich,** Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. XVI, 353 S., mit 30 Abb. (1930). RM 16.50, geb. RM 18.—.

**Heterogene Katalyse** Ergebnisse der neueren Entwicklung der chemisch-physikalischen Erforschung der durch Grenzflächen beschleunigten chemischen Reaktionen. Von Dr. **Erwin Sauter,** Freiburg i. Br. *(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 23.)* X, 80 S., mit 15 Abb. (1930). RM 5.40, geb. RM 6.50.

**Leitfaden der Metallurgie** **mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Grundlagen.** Von Prof. Dr. **W. Fraenkel.** VIII, 223 S., mit 87 Abb. (1922). RM 5.40, geb. RM 6.80.

**Grundzüge der theoretischen und angewandten Elektrochemie** Von Dr. **Georg Grube,** ord. Professor und Vorstand des Laboratoriums für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart. **2.,** völlig umgearbeitete und erweiterte Auflage. XII, 495 S., mit 165 Abb. (1930). RM 23.—, geb. RM 25.—.

**Handbuch der Mineralchemie** Unter Mitwirkung von mehr als 60 Fachgelehrten des In- und Auslandes herausgegeben von **C. Doelter** und **H. Leitmeier.** 4 Bände in 9 Teilen. Zusammen CXLVI, 9352 S., mit 741 Abb. und 5 Tafeln (1912—1931). Kompl. RM 435.—, in Halbleder geb. RM 468.—.
Die Teile sind auch einzeln erhältlich.

**Band III, 2. Teil:** Enthält Li, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs, Au, Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Ra, B, Al, Ga, In, Tl, Metalle der seltenen Erden, Fe, Mn, Co, Ni und Platinmetalle. XVI, 1244 S., mit 140 Abb. und zahlreichen Tabellen (1926). RM 54.—, geb. RM 58.50.

**Kolloidchemische Technologie** **Ein Handbuch kolloidchemischer Betrachtungsweise in der chemischen Industrie und Technik.** Unter Mitarbeit von zahlreichen Fachgenossen herausgegeben von Dr. **Raph. Ed. Liesegang. 2., vollständig umgearbeitete Auflage.** VIII, 1085 S., mit 376 Abb. und zahlreichen Tabellen (1932). RM 68.—, in Halbleder geb RM 72.—.

**Abfallstoffe der anorganisch-chemischen Industrie und ihre Verwertung** Von **Emil J. Fischer,** Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 36.)* XII, 156 S., mit 40 Abb. (1936). RM 9.—, geb. RM 10.—.

**Der Magnesit und seine Verarbeitung** Von Dipl.-Ing. **R. Banco,** Essen (Ruhr). Mit einer Einführung von Dr. Karl A. Goslich, Berlin. *(Technische Fortschrittsberichte Bd. 28.)* VIII, 64 S., mit 26 Abb. (1932). RM 5.—, geb. RM 5.80.

**Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie**
Von Dr. **R. Houwink,** Eindhoven (Holland). Mit einem Kapitel über die Plastizität der Kristalle von Dr. **W. G. Burgers,** Eindhoven (Holland), und einem Geleitwort von Dr. ing., Dr.-Ing. e. h. E. Seidl, Präsident des Materialprüfungsamts, Berlin-Dahlem. XV, 367 S., mit 230 Abb. (1938). RM 33.—, geb. RM 35.—.

**Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie**
Von o. Prof. Dr. **Hermann Ulich,** Direktor des Instituts für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen. Unter Mitarbeit von Dr. **Cruse,** Assistent am Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie. Etwa VIII, 350 S., mit etwa 80 Abb. (1938). Etwa RM 12.—.

*VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG*

B. G. TEUBNER, DRESDEN

20° bis 10°) das Arbeitsniveau um 20 bis 25 mm steigt. Deshalb wurde das höchste Arbeitsniveau, also auch die Ringmarke, auf 25 mm unterhalb des Perkolatorrandes gestellt, denn in dieser Weise kann das Ätherniveau den Perkolatorrand selbst bei einer Temperaturerniedrigung von 10° nicht überschreiten, wenn man es von vornherein bis an die Ringmarke eingestellt hat, also den Perkolator praktisch ganz gefüllt hat.

Selbstverständlich kann man während der Abkühlung durch zeitweiliges Schließen des Hahnes am Scheidetrichter und Öffnen des Niveauhahnes das gestiegene Niveau leicht wieder sinken lassen und an seine ursprüngliche Stelle zurückbringen.

Jetzt braucht nur noch der Zweck der Verlängerung des Zulaufrohres erläutert zu werden.

Wenn das Filter sich durch irgendeine Ursache während der Arbeit mehr oder weniger verstopft, und wenn der Gleichgewichtszustand noch nicht völlig erreicht ist, wenn somit noch Äther verdampfen kann, oder, was gleiche Wirkung hat, wenn bei verstopftem Filter und schon erreichtem Gleichgewicht die Temperatur im Arbeitsraum steigt, so wird der Druck im Perkolator höher. Da nun das Niveau infolge der Verstopfung nicht nach unten gedrückt werden kann, muß Ätherdampf und Luft nach oben, durch den Scheidetrichter, entweichen. Dies geschieht desto eher, je weiter der Hahn am Scheidetrichter geöffnet wurde. Es fließt danach etwas Äther hinzu. Dieser Prozeß wiederholt sich, und das Ätherniveau steigt allmählich. Schließlich berührt das Ätherniveau die Unterseite des Zulaufrohres. Es befindet sich jetzt 5 mm unterhalb des Perkolatorrandes. Höher als dieses Niveau, das Berührungsniveau, kann der Äther bei konstanter oder steigender Temperatur nicht kommen, denn bei jeder Druckerhöhung im Innern des Perkolators entweicht an der Berührungsstelle etwas Luft und Ätherdampf nach oben, und die Spur zufließenden Äthers verschließt die für einen Moment entstandene Öffnung zwischen Zulaufrohr und Berührungsniveau durch Erhöhung des letzteren sofort wieder.

Selbstverständlich bringt Temperaturerniedrigung, auch wenn das Berührungsniveau erreicht ist, Kondensation von Ätherdampf und Zulauf von Äther herbei, und deshalb unvermeidlich eine Erhöhung des Ätherniveaus.

Dies alles scheint verwickelt, ist es aber in Wirklichkeit nicht. Man sorgt dafür 1. daß die Drogen höchstens bis zu einigen mm unter der Ringmarke eingefüllt werden, 2. daß der Hahn am Scheidetrichter nur so wenig geöffnet ist, daß der Äther zutropft, 3. daß man auf die Temperatur im Arbeitsraum achtgibt. Steigt die Temperatur um einige Grade, so muß man eine Senkung, fällt sie um einige Grade, so muß man eine Erhöhung des Arbeitsniveaus erwarten. Die Sicherungsmaßnahmen (Ringmarke, Verlängerung des Zulaufrohres) gewähren einen großen Spielraum. Man soll somit dann und wann den Apparat kontrollieren, im übrigen arbeitet er selbsttätig.

Die für Äther angegebene Arbeitsweise ist auch für andere Extraktionsflüssigkeiten gültig. Bei Flüssigkeiten mit höherem Siedepunkt als Äther (z. B. $C_6H_6$, $CCl_4$) liegen die Verhältnisse selbstverständlich einfacher. Kann man in der oben beschriebenen Weise mit Äther arbeiten, und das ist ein Leichtes, so macht das Arbeiten mit den weniger flüchtigen Flüssigkeiten überhaupt keine Mühe.

Nach beendigter Extraktion kann man in der schon beschriebenen Weise den an den Drogen anhaftenden Flüssigkeitsrest durch Erhöhung des Druckes im Perkolatorraum mittels Gummigebläses entfernen.

### b) Vorstoß mit eingeschliffenem Filtertiegel.

Aus Fig. 30 erhellt, daß diese Anordnung tatsächlich mit einem Perkolator übereinstimmt, d. h. mit einem Perkolator, dessen Inhalt klein ist. Die Arbeitsweise ist somit prinzipiell dieselbe.

Auf dem Tiegel ist eine Ringmarke für das höchste Arbeitsniveau angebracht, 35 mm unterhalb des Tiegelrandes. Die Füllung bis zu diesem Niveau beträgt etwa 35 ccm. Der Deckel ist derselbe wie in Fig. 29. Das untere Ende des Zulaufrohres ist 10 mm vom höchsten Arbeitsniveau entfernt. Das Berührungsniveau liegt somit 25 mm unterhalb des Tiegelrandes. Wenn das Arbeitsniveau auf die Ringmarke eingestellt ist, so läuft der Tiegel erst bei einer Abkühlung von mehr als 10° durch Steigung des Niveaus über; bei Einstellung auf ein niedrigeres Arbeitsniveau wird selbstverständlich noch eine größere Abkühlung im Arbeitsraum ertragen.

Dieser Apparat ist besonders für quantitative Arbeiten geeignet.

Bei allen Apparaten des beschriebenen Systems wird an erster Stelle an die kontinuierliche Arbeitsweise gedacht. Man kann aber die Arbeitsweise auch intermittierend gestalten.

Wenn man das Vorratsgefäß abstellt und den Niveauhahn öffnet, so läuft die Filtervorrichtung leer. Öffnung des Hahnes am Vorratsgefäß führt, bei geöffnetem Niveauhahn, neue Flüssigkeit in die Filtervorrichtung, und nach Verschließung des Hahnes am Vorratsbehälter läuft diese Menge auch wieder ab. Eine solche Arbeitsweise hat im allgemeinen wenig Sinn. Man kann aber den Ablauf durch Erhöhung des Druckes im Inneren der Filtervorrichtung beschleunigen. Beim Apparat Fig. 30 kann man in dieser Weise im Anschluß an die Arbeitsweise von Heiduschka und Muth[7]), intermittierend extrahieren. Man läßt bei geöffnetem Niveauhahn soviel Flüssigkeit in den Tiegel laufen, daß die zu extrahierende Substanz ganz damit durchtränkt wird. Bei geschlossenem Hahn am Scheidetrichter drückt man dann vom Niveauhahn aus, mittels Gummigebläses, die Flüssigkeit nach unten ab. Man wiederholt diese Operation so viele Male, wie es nötig erachtet wird. Im allgemeinen dürften 7 Überschichtungen zur vollständigen Extraktion von Kakao genügen.

## III. Arbeiten in Fremdgasatmosphäre.

Bei einer Demonstration der Apparate wurde von einem der Anwesenden die Bemerkung gemacht, daß die Apparaturen sich prinzipiell auch sehr für Arbeiten in Fremdgasatmosphäre eigneten. Persönlich habe ich über eine derartige Arbeitsweise keine Erfahrung.

[7]) A. Heiduschka und F. Muth, Chemiker-Ztg. **52**, 879 (1928).

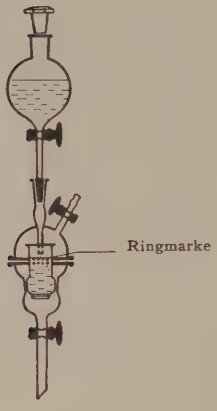



Fig. 30

Fig. 31

Grundsätzlich würden alle beschriebenen Apparate sich hierfür eignen, wenn man Deckel mit zwei Hähnen verwendet. Je nach Art der Flüssigkeit und des Gases kommen Deckel nach Fig. 4 oder Fig. 5 in Betracht. Fig. 31 zeigt eine Anordnung mit Filternutsche.

Der Innenraum der Filtervorrichtung läßt sich mittels der beiden Hähne am Deckel mit Fremdgas durchströmen und füllen. Zur Konstanthaltung des Niveaus ist Schließung von beiden Hähnen erforderlich, es sei denn, daß in anderer Weise der Druck des Fremdgases konstant gehalten wird.

Bei Verwendung der Saugflasche mit 2 Stutzen ist es leicht, auch diese und den Raum unterhalb der Filterplatte, mit Fremdgas zu füllen.

Bei diesem muß ich es bewenden lassen. Derjenige, der eine Arbeit in Fremdgasatmosphäre ausführen will, wird an Hand des „schematischen" Apparates Fig. 31 wohl eine für seinen speziellen Zweck geeignete Anordnung aufbauen können.

## 10. Zusammenfassung der Vorzüge der Apparate.

Obgleich die Vorzüge, welche die Apparate darbieten, aus der Beschreibung wohl genügend klar hervortreten dürften, ist es doch wünschenswert, sie kurz zusammenzufassen.

1. Die Apparatur bildet ein System von Apparaten, beruhend auf einem ganz einfachen Grundsatz.

2. Durch die Auswechselbarkeit der Einzelteile können die verschiedensten Kombinationen nach eigener Idee und speziellen Versuchsbedürfnissen aufgebaut werden.

3. Die Anwendungsmöglichkeiten sind somit vielseitig.

4. Die Arbeitsweise ist zuverlässig. Man hat die Verfügung über gut konstruierte Apparate. Die Herstellung von oft sehr ingeniösen, aber wohl immer etwas mangelhaften Vorrichtungen, ist dadurch (wenigstens für die meisten Fälle) hinfällig geworden.

5. Da das Zulaufrohr nicht in die Flüssigkeit eintaucht, sind die Apparate auch für genaue quantitative Arbeiten geeignet.

6. Durch die selbsttätige Arbeitsweise wird viel Zeit erspart, welche für bessere als rein mechanische Arbeiten verwendet werden kann.

7. Die verschiedenen Operationen erfolgen nicht nur selbsttätig, sondern auch schneller, weil

a) im Filterraum immer etwas Überdruck herrscht;

b) die Feststoffe stets unter Flüssigkeit stehen und sich somit nicht fest zusammenballen;

c) eine schichtweise, gleichmäßige Verdrängung der Flüssigkeit von oben nach unten gegeben ist, so daß stets nur die am meisten angereicherte Lösung abfließt.

8. Bei den als Perkolator beschriebenen Vorrichtungen ist es ein Vorzug, daß eine langsame Extraktion, unter kontinuierlichem Zulauf von reiner Extraktionsflüssigkeit und kontinuierlichem Ablauf der am meisten angereicherten Flüssigkeit, ohne Erhitzung möglich ist. Empfindliche Extraktivstoffe können somit langsam in der Kälte extrahiert werden. Man erzielt zugleich klar filtrierte Extrakte.

# Perkolatoren und Perforatoren.

*Von H. Dieterle.* (Eingegangen im Oktober 1938)

(Aus dem Pharmazeutischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. M.)

Mein Vortrag soll Ihnen einen ganz kurzen Überblick geben über Apparate für Perforation und Perkolation. Der Zweck eines Perforators ist ja der, daß er uns einen Ersatz bietet für das so lästige Ausschütteln. Die Vorteile, die uns dadurch entstehen, sind erstens einmal darin zu suchen, daß die wässerige Phase quantitativ extrahiert wird, daß man zweitens viel weniger Extraktionsmittel braucht als zum Ausschütteln, und daß man auch eine gewisse Zeitersparnis zu verzeichnen hat. Wir wissen alle, daß die verschiedensten Typen von Perforatoren im Gebrauch sind. Ich möchte mich hier nur auf die Besprechung eines neueren Typus beschränken, der mit einem Glasfilter ausgerüstet ist und in dem Flüssigkeitsmengen bis zu 4 Liter der Perforation unterworfen werden können. Man unterscheidet bei diesen Perforatoren solche für leichte Extraktionsmittel und solche für schwerere Extraktionsmittel. Sie sehen diese Apparaturen in den Fig. 1 und 2. Bei der Konstruktion der Perforatoren muß darauf geachtet werden, daß die Ansatzstelle des Überlaufrohres am Perforator in einer entsprechenden Höhe angebracht ist, und je niedriger der Siedepunkt des Lösungsmittels ist, um so länger muß die Kühlfläche sein. Die Fig. 1 entspricht einem System Amylalkohol—Wasser. Der Nutzinhalt ist die Menge der wässerigen Flüssigkeit, die der Perforator aufnehmen kann. Die oben ausgeführten Bedingungen sind also beim Bau eines Perforators mit bestimmtem Nutzinhalt zu beachten, oder mit andern Worten, Rohrdurchmesser und Rohrhöhe müssen sich nach den spezifischen Gewichten und Siedepunkten der entsprechenden Extraktionsmittel richten.

Fig. 1. Perforator mit Kugelschliff für d. System Amylalkohol/Wasser.

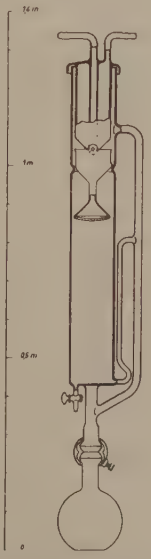


Fig. 2. Perforator für ein schweres Lösungsmittel gegen Wasser.

Bei den Perforatoren für schwere Extraktionsmittel (Fig. 2) müssen wir berücksichtigen, daß die Ansatzstelle des Überlaufrohres am Dampfrohr vom Verhältnis der spezifischen Gewiehte der beiden Flüssigkeiten abhängig ist. Da wässerige Lösungen schwerer sind als Wasser, so ist das spezifische Gewicht von Wasser = 1 der ungünstigste Fall. Die Höhe des Ansatzes des Überlaufrohrs am Dampfrohr über der Grenzschicht Wasser: schweres Lösungsmittel läßt sich berechnen. Die Höhe des Ansatzes des Überlaufrohres über der Phasengrenze ist gleich der Höhe der zu extrahierenden Säule der wässerigen Phase multipliziert mit dem Verhältnis der spezifischen Gewichte (wässerige Phase: Lösungsmittel).

Ein ganz besonderer Vorzug dieser Apparate ist darin zu sehen, daß sie nicht zu hoch werden, weil eben die Kühlung auf eine sehr gute Art und Weise gelöst ist, wie Sie das ebenfalls aus der Figur ersehen können. Durch den Einsatz einer Glassinterplatte ist eine tadellose Verteilung des Extraktionsmittels in der wässerigen Phase gewährleistet und damit auch eine schnelle und vollständige Extraktion. Bei allen anderen Apparaten war es immer eine besondere Schwierigkeit, den Schliff des Siedekolbens mit der Apparatur in tadelloser Weise zu bewerkstelligen. Wir alle wissen, daß bei Schliffkolben, die auch mit einer gewissen Menge eines Dichtungsmittels abgedichtet worden sind, sich doch im Laufe der Zeit immer kapillare Auslösungen und Auswaschungen gezeigt haben, wodurch eben einerseits einmal ein Verlust an Extraktionsmittel entstand, anderseits aber auch etwas Schmiermittel in die Lösung hereingekommen ist.

Bei den neuen Apparaten ist diese Frage durch den Kugelschliff (Fig. 3) in geradezu vorbildlicher Weise gelöst.

Für das Festhalten des ganzen Apparates genügt auch eine einzige Klammer. Die von

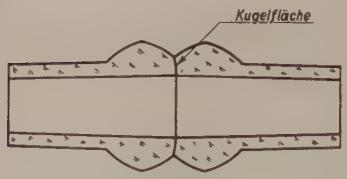



Fig. 3
Schema des Schott'schen Kugelschliffs.

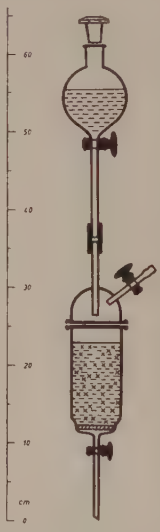


Fig. 4
Perkolator nach Kapsenberg.

Kapsenberg zum Abdichten dieser Apparate empfohlene Kapsenberg-Schmiere ist in allen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Soviel über die Perforatoren[1]).

Nun möchte ich noch ganz kurz einen neuen Typus von Perkolatoren nach Kapsenberg (Fig. 4) hier vorführen. Über das Prinzip der Apparaturen hat ja Herr Kapsenberg bereits die nötige Aufklärung gegeben, so daß es sich für mich erübrigt, näher darauf einzugehen. Einer der größten Vorzüge dieser Perkolatoren besteht darin, daß wir stets klar filtrierbare Extrakte bekommen. Da es sich gezeigt hat, daß die Filter sehr leicht bei längerem Arbeiten verstopfen, empfiehlt es sich, über das Filter noch einen Wattebausch zu legen. Über die Arbeitsweise mit diesen Apparaten hat Sie ja auch Herr Kapsenberg bekannt gemacht. Wir haben in meinem Laboratorium diese Apparaturen auch für die Adsorption benützt, und zwar weniger zu einer regelrechten Adsorption, sondern zur Reinigung von Substanzen, die durch Filtrieren durch eine $Al_2O_3$-Schicht den größten Teil der Verunreinigungen abgeben. Man kommt durch diese Adsorptionsfiltration in den meisten Fällen zum Ziel. Hier liegen wirklich nicht zu unterschätzende Vorteile dieser Apparatur vor. Ich möchte dies an einem Beispiel etwas näher erläutern:

Bei einer Chromsäure-Oxydation entstehen zwei braungefärbte Körper in einem nicht kristallisierbaren Gemisch. Bei Adsorptionsfiltration können nun zwei verschiedene Fälle eintreten: Einmal bleibt bei der Adsorption die Verunreinigung in der obersten Zone zurück, und im Filtrat sind die beiden Körper wiederum im Gemisch vorhanden; oder einer davon ist in der Röhre geblieben, aus der er durch ein geeignetes Lösungsmittel leicht herausgelöst werden kann. Oder aber im zweiten Fall läuft die braune Verunreinigung genau wie das Reaktionsprodukt durch die Röhre. Dieser Fall tritt allerdings nur äußerst selten ein. Aber auch bei diesem ungünstigen Fall konnten wir stets feststellen, daß eine gewisse Kristallisationsfreudigkeit zu beobachten ist. Filtrieren wir nun aber im Perkolator durch eine $Al_2O_3$-Schicht, deren Höhe sich nach der Flüssigkeitsmenge richtet, so haben wir gegenüber der normalen Adsorption gewisse Vorteile zu verzeichnen. Wir haben einmal viel weniger Verluste an Material wegen kleinerer $Al_2O_3$-Schicht. Man saugt nicht, sondern läßt nur die Flüssigkeit unter ihrem eigenen Druck durch die Apparatur hindurchlaufen. Anderseits haben wir viel weniger Flüssigkeitsmengen, da wir fast kein Waschmittel brauchen. Weiterhin lassen sich die Stoffe dann immer fraktioniert kristallisieren; und dann ist noch hervorzuheben, daß hierbei auch eine bedeutende Zeitersparnis zu verzeichnen ist.

Ich bin zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, um festzustellen, nach welcher Richtung hin die Kapsenberg-Apparate noch weiter verwendet werden können. Soviel läßt sich jedenfalls sagen, daß diese Apparate ein recht brauchbares Inventar für jeden praktisch arbeitenden Chemiker darstellen.

Diskussionsbemerkungen:

F. Reindel (Weihenstephan) schlägt vor, die automatischen Kapsenberg-Extraktionsapparate nach der Richtung zu erweitern, die die Extraktion auch bei Temperaturen ermöglicht, die zwischen der Zimmertemperatur und der Siedetemperatur des betreffenden Lösungsmittels liegen.

Scheel (Oranienburg bei Berlin): Die Kapsenberg-Apparatur müßte auch so eingerichtet werden, daß Niederschläge mit heißen (ca. 90°) Waschflüssigkeiten ausgewaschen werden können.

Spengler (München): Vorschlag: Zur Verwendung der Kapsenberg-Anordnung für die chromatographische Adsorptionsanalyse. Der Vorteil wäre eine kontinuierliche Zugabe der Lösung und anschließend kontinuierliche Zugabe des Lösungsmittels. — Bei den Perkolationen liegt der Nachteil darin, daß für verschiedene Lösungsmittel nicht dieselbe Apparatur verwendet werden kann. Es wird angefragt, ob sich dies nicht durch Verwendung verschieden feiner Fritten vermeiden ließe. Weiterhin wird eine Anordnung vorgeschlagen, die diesen Nachteil beseitigt.

[1]) Die sog. Kapsenberg-Schmiere wird von E. Merck, Darmstadt, als „fettfreies Schmiermittel" BZ 6564 in 30-g-Büchsen zum Preis von RM —.55 in den Handel gebracht.

Dultz (München): Die Apparatur von Kapsenberg wird sich auch im Apothekenlaboratorium vielseitig verwenden lassen. Es sei besonders gedacht an die schnelle Bereitung von Pflanzenauszügen in der Rezeptur, obgleich das Problem der Herstellung von Pflanzenextrakten in der Defektur im Rahmen der Stradabereitung durch die Röhrenperkolation unter vermindertem Druck gelöst zu sein scheint. Besonders wichtig erscheint die Apparatur von Kapsenberg bei dem Auszug von Drogen in Bezug auf wahrscheinlich weitgehende Erhaltung der großen Moleküle und der Kolloidsubstanzen.

## Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote-Krekeler und im DRP. 642166 beschriebenen Apparaturen zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen in der Technik.

*Von B. Wurzschmitt.*[1]) (Eingegangen im Oktober 1938)

(Aus dem Untersuchungs-Laboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen.)

1. Nach einem Überblick über die zur Halogen- und Schwefelbestimmung in organischen Substanzen zur Verfügung stehenden Methoden werden die beim Arbeiten mit der von Grote-Krekeler angegebenen Zerstörungs- und Absorptionsapparatur gemachten Erfahrungen, die getroffenen Abänderungen und die neu gefundenen Verwendungszwecke beschrieben.

2. Das Verbrennungsrohr wird nach DRP. 642166 durch die Anordnung einer besonderen seitlichen Sauerstoffzuführung so abgeändert, daß die Zuführung der zu verbrennenden Substanzdämpfe zur Verbrennungszone mittels eines manchmal zweckmäßigerweise inerten Transportgases erfolgt und das Verbrennungsgas, meist Sauerstoff, erst an der Verbrennungszone zutritt (Fig. 1). Dadurch wird eine rasche rußfreie und explosionssichere Verbrennung kleiner und großer Einwagen auch von leicht flüchtigen organischen Substanzen ermöglicht.

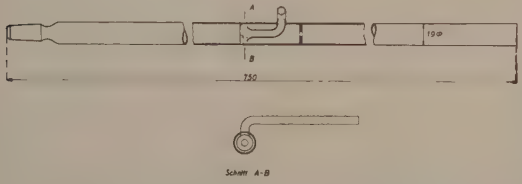


Fig. 1. Quarzrohr nach DRP. 642166. (Methode der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen.)

3. Die Beheizung der Verbrennungszone wird von der Gasflammenheizung auf elektrische Heizung mittels eines kleinen billigen Blockofchens umgestellt, wodurch eine ganz gleichmäßige Verbrennung erzielt wird.

4. Für die Reinigung der als Transport- oder auch als Verbrennungsgas benutzten Luft wird zur Zerstörung evtl. in ihr enthaltener halogen- oder schwefelhaltiger organischer Bestandteile vor die Natronlauge-Reinigung ein elektrisch beheiztes Kontaktöfchen vorgeschaltet.

5. Für die maßanalytische (azidimetrische) Schwefelbestimmung muß bei höheren Schwefelgehalten eine Absorptionsvorlage aus Quarz mit Quarzkugeln oder Quarzstababschnitten benutzt werden, da sonst die Werte infolge Alkaliabgabe aus dem Duran-Glas zu niedrig ausfallen.

6. Bei der Bestimmung von Schwefel in Schwefelkies und Kiesabbränden wird zweckmäßig auch die Substanz mittels eines elektrischen Öfchens erhitzt.

7. Unter Berücksichtigung der unter 2—6 genannten Bedingungen bzw. Abänderungen läßt sich die Methode nicht nur zur Halogen- und Schwefelbestimmung, sondern auch zur Bestimmung von Kohlenstoff, Selen und Quecksilber benutzen.

### Diskussionsbemerkungen:

P. H. Prausnitz (Jena): 1. Die Kugelfüllung ist nach Grote nur unbedingt nötig zur guten Verteilung von $SO_2$ im Perhydrol und zum Aufoxydieren von $SO_2$ zu $SO_3$. 2. Ist die Quarzfilterplatte nötig bei anorganischen Substanzen? 3. Hinweis auf die Zerstörung der Quarzrohre durch phosphorhaltige Substanz. Zum Schutz des teuren Verbrennungsrohres führt Schöberl das Schiffchen in einem Quarz-Schutzrohr ein.

B. Wurzschmitt (Ludwigshafen): ad 1. Vortragender verwendet Kugeln auch zur Halogenbestimmung, um auf jeden Fall vollständige Absorption zu gewährleisten. Bei Schwefelbestimmungen werden Quarzstababschnitte benutzt.

ad 2. Bei anorganischen Substanzen ist die Quarzfilterplatte nicht erforderlich. Es werden vom Vortragenden nur deswegen, auch dort Rohre mit Quarzfilterplatte verwendet, weil diese nicht stört und die Rohre dann auch für organische Bestandteile enthaltende Substanzen verwendbar sind.

ad 3. Die Zerstörung der Rohre durch phosphorhaltige Substanzen wurde auch vom Vortragenden beobachtet; ebenso eine solche durch alkalihaltige

[1]) Diese Arbeit stellt die Zusammenfassung einer in der Z. analyt. Chem. **114**, 322 (1938) erschienenen ausführlichen Abhandlung von Wurzschmitt und Zimmermann dar.

Substanzen. Das von Schöberl vorgeschlagene Schutzrohr wird für sehr zweckmäßig gehalten.

Pongratz (Graz): Die Gegenwart von $CaSO_4$ im Schwefelkies ist nicht von Nachteil, in Übereinstimmung mit der Auffassung des Herrn Wurzschmitt. Chemisch reines $CaSO_4$ beginnt schon bei ca. 50° zu zerfallen in $CaO + SO_3$ ($SO_2 + O$). CaO seinerseits dient bekanntlich auch beim Abrösten von Metallsulfiden, die mehr oder weniger hitzebeständige Sulfate bilden, als Zusatz, um den Zerfall gebildeter Sulfate in Oxyd und $SO_3$ zu befördern (Beispiel: Huntington-Heberlein-Prozeß: Röstung des Bleiglanzes).

B. Wurzschmitt (Ludwigshafen): Die Auffassung des Vortragenden ist durch eine Reihe von Versuchen gestützt und findet in den Mitteilungen des Diskussionsredners eine weitere Bestätigung.

Ehrhardt (Bitterfeld): Es wird angeregt, Übergangsstücke für die Verbindung von Quarz mit Glasapparaturen zu verwenden, die auf der einen Seite aus Quarz, auf der anderen Seite aus Glas bestehen. Der allgemeinen Einführung dieser von der Fa. Schott u. Gen. bereits hergestellten Apparaturteile steht zur Zeit noch der hohe Preis hinderlich im Wege.

Geffcken (Jena): Ich möchte vorschlagen, einen Versuch mit grob zerkleinertem Kristallquarz als Füllung des Absorbers zu machen, da optisch nicht einheitlicher Kristallquarz sehr billig und überaus säurefest ist. Um eine Beschädigung des Gefäßes durch scharfe Kanten zu vermeiden, kann man die Stücke in der Kugelmühle mit Sand abrunden.

Schönfelder (Gelsenkirchen): 1. Schwierigkeit in der Beschaffung chlorfreier Reagenzien bei der Spurenbestimmung von Chlor.

2. Schwierigkeit bei der Einführung größerer Substanzmengen.

B. Wurzschmitt (Ludwigshafen): ad 1. Die Beschaffung chlorfreier Reagenzien hat dem Vortragenden nie Schwierigkeiten gemacht. Natriumhydroxyd pro analysi aus metallischem Natrium von Merck-Darmstadt genügt für die Zwecke der Spurenbestimmung, ebenso Natriumkarbonat pro analysi. Man muß natürlich jede Lieferung auf ihre Brauchbarkeit prüfen und evtl. eine Blindwertkorrektur für den Gesamtversuch einführen.

ad 2. Bei erforderlichen größeren Einwaagen müssen größere Rohre verwendet werden oder wenigstens Rohre mit einer Erweiterung oder Ausbauchung am Ende, an dem das Schiffchen eingeführt wird.

---

# Molekular-Destillation.

*Von E. W. Fawcett.*[1])

(Eingegangen im September 1938)

(Aus der Forschungsabteilung der Imperial Chemical Industries (Alkali) Ltd., Northwich, Cheshire, England.)

## Teil 1.

### Allgemeine Charakteristik des Verfahrens.

Der Ausdruck Molekular-Destillation bezieht sich auf eine Sonderform von Hochvakuum-Destillations-Verfahren, welche in den letzten 10 Jahren entwickelt worden ist, und welche sowohl im Laboratorium wie im technischen Maßstabe bei der Behandlung solcher Stoffe geringer Thermostabilität Anwendung gefunden hat, die im allgemeinen unter Anwendung der gewöhnlichen Destillationstechnik nicht destilliert werden können.

Der Vorgang läßt sich kurz beschreiben als eine Verdampfungsdestillation, d. h. eine Destillation ohne Siedevorgang, und zwar im Hochvakuum, also bei Drucken von der Größenordnung von $10^{-4}$ mm Hg. Für die erfolgreiche Durchführung des Verfahrens sind Apparate ganz besonderer Form und eine spezielle experimentelle Technik wesentlich. Zweck dieser Abhandlung ist, die entscheidenden Punkte für den Bau der Apparatur aufzuzeigen und gewisse erfolgreiche Anwendungen der Methodik auf chemischem Gebiet zu erörtern, um so auf die wertvollen Möglichkeiten hinzuweisen, welche dieses neue Verfahren auf dem Gebiet der organisch-chemischen und biochemischen Arbeitsweise bietet. Wir müssen zunächst die Entwickelung des Molekular-Destillations-Verfahrens aus den üblichen Destillationsmethoden verfolgen und dann die charakteristischen Eigenschaften des neuen Verfahrens darstellen.

Bei der normalen Art der Destillation wird das Destillans auf irgendeine Temperatur erhitzt, bei welcher sein Dampfdruck gleich oder etwas größer ist als der stationäre Druck in der Apparatur. Unter diesen Bedingungen kocht die Flüssigkeit, und der dabei erzeugte Dampf wird durch Abkühlung auf irgendeine geeignete Temperatur unterhalb des Siedepunktes niedergeschlagen. Manche organische Stoffe erleiden bei Temperaturen unterhalb ihres Siedepunktes bei atmosphärischem Druck eine Zersetzung und können daher unter diesen Bedingungen nicht destilliert werden. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, ist es üblich, den stationären Druck im Apparat soweit herabzusetzen, daß der Siedepunkt bei dem betreffenden Druck unterhalb der Zersetzungstemperatur liegt. Da der Logarithmus des Dampfdruckes umgekehrt proportional der absoluten Temperatur ist, kann man theoretisch die Siedetemperatur fast unbeschränkt herabsetzen, wenn man in der Apparatur einen hin-

[1]) Übersetzt von P. H. Prausnitz (Jena). — Die Literaturübersicht befindet sich am Schluß.

reichend niedrigen Druck aufrechterhalten könnte. Tatsächlich treten aber gewisse andere direkte Beschränkungen auf, lange ehe wir die Druckgrenze der modernen Methoden zur Vakuumerzeugung erreichen. Es ist wichtig, sich zu vergegenwärtigen, daß unter diesen Bedingungen die Temperatur der Destillation, d. h. der Siedepunkt, bei irgendeinem gegebenen Druck konstant ist und sich nur ändert, wenn man den Druck variiert.

Es ist eine gut bekannte Tatsache, daß es im allgemeinen unpraktisch ist, einen gewöhnlichen Destillationsapparat bei Drucken unterhalb einiger weniger mm Hg arbeiten zu lassen. Die Gründe für diese Einschränkung sind zweifacher Art und beruhen auf der Form der im täglichen Gebrauch befindlichen Destillationseinrichtungen. Eine laboratoriumsmäßige Vakuum-Destillation wird meist in irgendeinem Apparate ausgeführt, wie ihn Fig. 1 schematisch zeigt. Der Kolben 1 dient als Verdampfungs- oder Siedegefäß, der Kolben 2 als Vorlage oder Kühler, und der Apparat wird durch Rohr 4 evakuiert. Die Arbeitsweise einer solchen Anordnung unter wirklich niedrigem Druck befriedigt aus folgenden Gründen nicht:

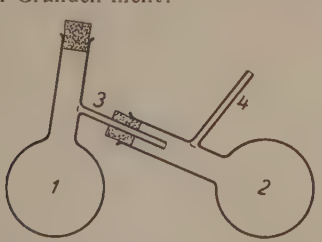



Fig. 1. Übliche Anordnung einer Vakuum-Destillation.

1. Es ist unmöglich, einen wirklich niedrigen Druck im Verdampfungskolben aufrechtzuerhalten, wenn eine tragbare Destillationsgeschwindigkeit erreicht werden soll. Der Grund für die Beschränkung ist darin zu suchen, daß das verhältnismäßig enge Rohr 3 Verdampfungsgefäß und Kühlgefäß verbindet. Wenn die Flüssigkeit siedet, wird ein großes Dampfvolumen erzeugt, welches durch Rohr 3 in den Kühlkolben gelangen muß. Nun wird das Volumen Gas oder Dampf, welches durch ein zylindrisches Rohr unter diesen Bedingungen durchtreten kann, durch Poiseuille's Gleichung bestimmt:

$$Q = \frac{\pi \cdot D^4}{128 \eta L} p\,(p_2 - p_1),$$

worin bedeuten: $Q$ = Gasvolumen in cm³/sec beim Druck $p$, $p$ = mittlerer Druck im Rohr, $p_1$ und $p_2$ = Drucke an den Enden des Rohres, $D$ = Rohrdurchmesser, $L$ = Rohrlänge, $\eta$ = Viskosität des Gases.

Daraus folgt, daß zwischen dem Kühler und dem Verdampfer irgendein Druckunterschied vorhanden sein muß, um die gegebene Dampfmenge durch Rohr 3 hindurchzutreiben. Eine Überschlagsrechnung ergibt, daß in einem gewöhnlichen Laboratoriums-Destillations-Apparat, der mit einem erträglichen Durchsatz arbeitet, die Druckdifferenz bis zu 2—5 mm Hg betragen wird. Folglich wird, selbst wenn in der Vorlage ein vollkommenes Vakuum herrscht, der effektive Destillationsdruck in einem solchen Apparat nur 2 bis 5 mm Hg betragen.

2. Bei niedrigen Drucken wird die Destillationsgeschwindigkeit außerordentlich klein. Die erste Einschränkung ließe sich dadurch überwinden, daß man die Geschwindigkeit der Dampferzeugung so weit herabsetzt, daß der Dampf durch Rohr 3 durchtritt, ohne daß notwendigerweise ein großer Druckunterschied zwischen dem Verdampfer und dem Kühler vorliegt. Die Destillationsgeschwindigkeit wird dann durch die Durchtrittsgeschwindigkeit des Dampfes durch Rohr 3 gegeben und unterliegt dem oben dargestellten Poiseuille'schen Gesetz[2]). Aber bei niedrigen Drucken wird die von der Volumeneinheit des Dampfes überführte Stoffmenge außerordentlich gering; so z. B. hat ein Grammmolekül einer Substanz ein Volumen von $17 \cdot 10^3$ L bei 1 mm Hg Druck, aber ein Volumen von $17 \cdot 10^6$ L bei $10^{-3}$ mm Hg Druck. Offenbar ist also bei wirklich niedrigem Druck die Destillationsgeschwindigkeit nur ein sehr kleiner Bruchteil von derjenigen, welche bei Atmosphärendruck in einem entsprechenden Apparat erreicht wird. In diesem Zusammenhang haben Hickman und Sanford (1) die Berechnung aufgestellt, daß in einem gegebenen Apparat, in dem ein bestimmtes Stoffgewicht bei einem Druck von 10 mm in $^1/_2$ Min. überdestilliert, dieselbe Stoffmenge bei 1 mm in einer Stunde, bei 0,1 mm in einer Woche, bei 0,01 mm in 2 Jahren und bei

[2]) Bei sehr niedrigen Drucken, d. h. unter Bedingungen, bei welchen die mittlere freie Weglänge der Moleküle größer als der Rohrdurchmesser ist, muß man die obige Gleichung durch die Gleichung von Knudsen ersetzen:

$$Q = \frac{8 \cdot \sqrt{\pi} R^3}{3L \cdot \sqrt{2}\, \varrho},$$

worin bedeuten: $L$ = Länge des Rohres, $R$ = Radius des Rohres, $\varrho$ = Dichte des Gases bei demjenigen Druck, bei welchem man $Q$ mißt. Die vorliegende Darstellung bleibt jedoch hiervon unberührt.

0,001 mm in vielleicht 40 Jahren überdestillieren würde.

Ziemlich früh in der Geschichte der Entwickelung von Destillationsverfahren begegnete man den oben dargestellten praktischen Beschränkungen, und da eine große Anzahl organischer Stoffe in dem effektiven Druckbereich der konventionellen Apparaturen nicht unzersetzt destilliert werden können, lag ein erheblicher Anreiz vor, die Schwierigkeiten zu überwinden. Mehr oder weniger befriedigende Apparaturen, welche zum Teil das Verfahren der Molekular-Destillation vorwegnahmen, wurden angewandt von Volmer (2), Houben (3) und Waterman und Elsbach (5).

Die volle Bedeutung der oben beschriebenen beiden Beschränkungen und die erfolgreiche Art sie zu überwinden wurde jedoch zuerst von Burch (6) klar erkannt und dann etwas später von Hickman und Sanford (1).

Diese Forscher konstruierten die bekannten Vakuum-Destillations-Apparate um, indem sie den Kolben mit äußerer Kühlfläche durch einen solchen mit innen liegender Kühlfläche ersetzten, wobei diese möglichst nahe an die Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit herangerückt wurde. Der Apparat hat jetzt die allgemeine Form von zwei im wesentlichen parallelen und etwa gleich großen Oberflächen, von denen die eine — die Verdampfungsfläche — auf eine für die Verdampfung geeignete Temperatur erwärmt wird, während die andere — die Kühlfläche — bei einer anderen geeigneten niedrigeren Temperatur gehalten wird, während der Raum zwischen den beiden Flächen unter Vakuum steht (Fig. 2).

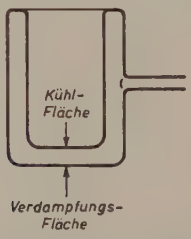



Fig. 2. Schema des Prinzips der Molekular-Destillation.

Offenbar kann in einem solchen Apparat kein beträchtlicher Druckunterschied zwischen dem Verdampfer und dem Kühler bestehen, und es gibt keine merkliche Verkleinerung der Geschwindigkeit des Dampfübertritts vom Verdampfer zum Kühler. Es ist jedoch ebenso klar, daß eine Destillation, welche unter Sieden vor sich geht, in einem Apparat dieser Art undurchführbar wäre, weil durch Schäumen und Spritzen der siedenden Flüssigkeit ein Materialtransport (zur Kühlfläche) eintreten müßte, zumal da der Siedevorgang im Hochvakuum zu explosivem Verlauf neigt. Wir müssen daher eine Verdampfungsdestillation durchführen, d. h. eine Destillation, ohne daß Sieden eintritt, die also etwa ebenso verläuft, wie wenn man eine Flüssigkeit in einem Gasstrom bei einer Temperatur unterhalb ihres Siedepunktes verdampft. Solch eine Verdampfung im Hochvakuum ist bekannt aus der Arbeit von Langmuir (7) über die Verdampfung von Metallen im Hochvakuum, und man weiß, daß unter solchen Bedingungen große Verdampfungsgeschwindigkeiten erreichbar sind. So zeigte Langmuir, daß die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$N = 5{,}83 \cdot 10^{-2} \cdot p \sqrt{\frac{M}{T}}\ \mathrm{g/sec/cm^2}, \qquad [1]$$

worin bedeuten: $p$ = Dampfdruck, $M$ = Molekulargewicht, $T$ = absolute Temperatur.

Nehmen wir nun als Beispiel Triolein, welches bei 250° C einen Dampfdruck von 0,0043 mm Hg besitzt, so ist es theoretisch möglich, 0,0326 $\cdot 10^{-2}$ g/sec/cm² bezogen auf die Verdampfungsfläche zu verdampfen, was etwa 2 g/Min. bei einer Fläche von 100 cm² entspricht.

Dieses gibt die optimale Geschwindigkeit der Verdampfung wieder, aber bei praktischen Destillationsaufgaben interessiert uns besonders die Geschwindigkeit der Kondensation; diese bedingt nämlich die Geschwindigkeit der Destillation; und wir müssen jetzt die Bedingungen betrachten, welche geeignet sind zu veranlassen, daß die Destillationsgeschwindigkeit unter die ideale Verdampfungsgeschwindigkeit fällt, wie diese durch die obige Gleichung [1] gegeben ist. Man kann vernünftigerweise folgendes annehmen: Wenn eine große Temperaturspanne zwischen Verdampfer und Kühler vorliegt, und insbesondere wenn die Kühlfläche von einem flüssigen Film des Destillates bedeckt ist, dann müßten alle Dampfmoleküle, die auf die Kühlfläche treffen, ohne wieder zu verdampfen, festgehalten werden und als Destillat in Erscheinung treten [vgl. Langmuir (7)].

Wir können nun die obige Gleichung durch Einführung einer neuen Bezeichnung wie folgt abwandeln:

$$N = 5{,}83 \cdot 10^{-2} \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot F.$$

Hier wird nun $N$ zur effektiven Verdampfungsgeschwindigkeit bzw. zur Destillationsgeschwin-

digkeit und $F$ kann man als Geschwindigkeitsfaktor („rate efficiency") des Systems bezeichnen; $F$ ist definiert durch das Verhältnis der Anzahl Moleküle, welche die Kühlfläche erreichen, zu derjenigen Anzahl, welche die Verdampfungsfläche verlassen, beides bezogen auf die Sekunde. Der Wert von $F$ wird von der Konstruktion irgendeines besonderen Destillations-Apparates abhängen, und bei der Molekular-Destillation wird der Apparat so konstruiert und werden die Bedingungen so gewählt, daß dieser Wert von $F$ so nahe wie möglich $= 1$ ist. Wir müssen nun die Faktoren betrachten, welche den Wert des Ausdrucks $F$ bei einer Verdampfungs-Destillation beeinflussen. Da wir festgestellt haben, daß alle die Kühlfläche erreichenden Moleküle dort zurückgehalten werden, so ist es offenbar die Geschwindigkeit des Transportes verdampfter Moleküle zur Kühlfläche, welche den Wert von $F$ entscheidend beeinflußt.

Vor allem ist es klar, daß wir einen nennenswerten Druck von Fremdmolekülen zwischen dem Verdampfer und dem Kühler vor uns haben; ein Teil der Dampfmoleküle, welche die Verdampfungsfläche verlassen, wird durch Zusammenstoß mit diesen Molekülen von der Kühlfläche abgelenkt und zur Verdampfungsfläche zurückgeworfen. Damit dieser Effekt keine ernsthaften Störungen veranlaßt, müssen wir dafür sorgen, daß die mittlere freie Weglänge der Moleküle des Destillates in dem freien Raum zwischen Verdampfungs- und Kühlfläche unter den dort herrschenden Bedingungen größer ist als der Abstand zwischen diesen beiden Flächen. Praktisch bedeutet dies meistens, daß der stationäre Druck der Fremdmoleküle klein ist, verglichen mit dem Dampfdruck der destillierenden Moleküle. Bei der praktischen Ausübung der Molekular-Destillation hält man üblicherweise einen stationären Gasdruck von etwa $10^{-4}$ mm Hg in dem freien Raum aufrecht, während der Dampfdruck der destillierenden Moleküle zwischen $10^{-3}$ und $10^{-2}$ mm Hg liegt.

Unsere nächste Überlegung betrifft den Effekt von Zusammenstößen zwischen den einzelnen destillierenden Molekülen selbst, und dies führt uns zu einer Besprechung des optimalen Abstandes zwischen Verdampfungs- und Kühlfläche. Um die höchstmögliche Verdampfungsgeschwindigkeit zu erzielen, ist es wünschenswert, die Anzahl von Zusammenstößen der destillierenden Moleküle untereinander auf ein Minimum herabzusetzen, weil ein gewisser Anteil solcher Zusammenstöße zu einer Ablenkung und Rückkehr eines oder mehrerer Moleküle gegen die Verdampfungsfläche hin führen muß. Nun ist die mittlere Entfernung, die ein Gas- oder Dampfmolekül zwischen Zusammenstößen mit einem gleichen Molekül zurücklegt, nichts anderes als die mittlere freie Weglänge der Moleküle, und diese hängt ab von dem Druck in dem Gase oder dem Dampfe und von dessen Molekulargewicht. Wenn man daher den Abstand, welcher die Kühlfläche von der Heizfläche trennt, kleiner macht als die mittlere freie Weglänge der destillierenden Moleküle unter den Versuchsbedingungen, so ist anzunehmen, daß die große Mehrzahl der verdampften Moleküle vom Verdampfer zum Kühler übergeht, ohne mit einem anderen Molekül zusammenzustoßen, und auf der Kühlfläche zurückgehalten wird. Die sich ergebende Destillationsgeschwindigkeit müßte dann nahe an den theoretischen Maximalwert für die Verdampfung herankommen. Nun wird, wie schon bemerkt, die Molekular-Destillation bei Dampfdrucken des Destillans in der Größenordnung von $10^{-3}$ mm Hg durchgeführt, und bei diesem Druck wird die mittlere freie Weglänge mehrere cm betragen, so daß zur Erfüllung dieser Bedingung keine praktische Schwierigkeit besteht. Es ist jedoch wichtig zu beachten, daß die mittlere freie Weglänge nur den Mittelwert darstellt, welchen die Moleküle bis zum Auftreten von Zusammenstößen untereinander zurücklegen, so daß, wenn der Abstand zwischen Kühl- und Heizfläche auch noch so kurz ist, eine gewisse Anzahl von Zusammenstößen doch eintreten wird, und ein gewisser Anteil solcher Zusammenstöße wird eine Rückkehr von Molekülen zur Verdampfungsfläche zur Folge haben.

Man muß beachten, daß verdampfte Moleküle die fragliche Oberfläche unter allen möglichen Winkeln verlassen, nach einem den Cosinus dieser Winkel enthaltenden Verteilungsgesetz, wonach die Zahl der Moleküle, die in einer gegebenen Richtung wandern, dem Cosinus des Winkels zwischen dieser Wanderungsrichtung und der Normalen proportional ist. Daraus geht deutlich hervor, daß ein Teil der verdampften Moleküle einen beträchtlich größeren Abstand überbrücken muß, als die normale Entfernung zwischen den beiden Flächen beträgt. Außerdem ergibt sich hieraus ein „Kreuzfeuer-Effekt", der zu den Zusammenstößen zwischen Molekülen führt, welche benachbarte Abschnitte der Verdampfungsfläche unter verschiedenen Winkeln verlassen.

Wir müssen dann zwischen zwei Typen von Destillationsvorgängen unterscheiden, welche unter diesen Bedingungen auftreten können:

1. Direkte Überführung von Molekülen vom

Verdampfer zum Kühler ohne die Möglichkeit einer Rückkehr zum Verdampfer. Dies kann man als wahre Molekular-Destillation bezeichnen, und die Destillationsgeschwindigkeit wird durch die ideale Verdampfungsgeschwindigkeit wiedergegeben. Unter diesen Bedingungen gibt es kein Gleichgewicht zwischen dem Dampf und der auf der Verdampfungsfläche befindlichen Flüssigkeit, und es gibt keinen echten stationären Druck der destillierenden Moleküle in dem Raum zwischen Verdampfer und Kühler, denn der Fluß der Moleküle verläuft im wesentlichen nur in einer Richtung.

2. Den anderen extremen Fall haben wir vor uns, wenn der Abstand zwischen der Verdampfungs- und Kühlfläche groß ist, verglichen mit der mittleren freien Weglänge, also bei einer üblichen Hochvakuumverdampfung unter Gleichgewichtsbedingungen zwischen dem Dampf und der verdampfenden Flüssigkeit, und hier haben wir einen stationären Druck, der von destillierenden Molekülen herrührt, welche sich in nicht geordneter Bewegung im freien Raum (zwischen Heiz- und Kühlfläche) befinden. Unter diesen Bedingungen wird der Ausdruck $F$ einen Wert $< 1$ besitzen, und es läßt sich nachweisen, daß unter diesen Bedingungen die Destillationsgeschwindigkeit in der Größenordnung der Hälfte der idealen Geschwindigkeit liegt, welche wir bei gleich großer Verdampfungs- und Kühlfläche vor uns haben.

Aus der obigen Diskussion folgt, daß eine wahre Molekular-Destillation wahrscheinlich nur in dem idealen Fall erreichbar ist, daß die zwei Flächen nur durch einen unendlich kleinen Abstand voneinander getrennt sind. Praktische Gesichtspunkte beschränken die Minimalgröße des freien Raumes, den man vorsieht, und in der sogenannten Molekular-Destillation ist es allgemein üblich, die Destillation unter einem Abstand der beiden Flächen durchzuführen, der etwas kleiner ist, als die mittlere freie Weglänge unter mittleren Bedingungen. Dies führt zur Verwendung eines Abstandes von etwa 2 bis 5 cm, und dies hat sich in der Praxis auch in jeder Hinsicht als zweckmäßig erwiesen; unter diesen Bedingungen finden wir, daß der Prozeß in großer Näherung einer wahren Molekular-Destillation entspricht. Man hat außerdem gefunden, daß eine Variation der Größe dieses Abstandes innerhalb vernünftiger Grenzen keinen kritischen Einfluß (auf den Vorgang) hat. Es kommt dies daher, daß zwar die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen rasch zunimmt, wenn der Abstand (der beiden Flächen) größer wird als die mittlere freie Weglänge, aber ein erheblicher Anteil solcher Zusammenstöße führt nicht zu einer Rückkehr der Moleküle zur Verdampfungsfläche. Wie schon erwähnt, ist es unwahrscheinlich, daß die Destillationsgeschwindigkeit unter 50 Proz. der idealen Verdampfungsgeschwindigkeit absinkt, während unter den besten praktischen Bedingungen der sogenannten Molekular-Destillation die beobachtete Geschwindigkeit im allgemeinen nicht über 90 Proz. der idealen Geschwindigkeit hinausgehen wird.

Es ist ungemein wichtig sich zu vergegenwärtigen, daß unter den Bedingungen der Verdampfungs- oder Molekular-Destillation keine bestimmte Destillationstemperatur gegeben ist, die man mit dem Siedepunkt einer Flüssigkeit bei einem bestimmten Druck vergleichen kann. Unter molekularen Bedingungen wird theoretisch eine Substanz bei allen Temperaturen mit irgendeiner Geschwindigkeit verdampfen und destillieren, und diese Geschwindigkeit ist im wesentlichen unabhängig vom Druck, vorausgesetzt, daß der Druck, verglichen mit dem Dampfdruck, niedrig ist. Der Einfluß der Temperaturerhöhung besteht lediglich in einer Vergrößerung der Destillationsgeschwindigkeit. Dies bedeutet praktisch, daß die Molekular-Destillation einer Substanz über einen beträchtlichen Temperaturbereich (oft 50° C) ausgeführt werden kann, und diese Tatsache ist von praktischem Wert, wenn es sich um die Auftrennung von Mischungen handelt.

Wir wollen nun kurz und zusammenfassend die Bedingungen rekapitulieren, die in der Praxis der Molekular-Destillation obwalten, und dann wollen wir dazu übergehen, aufzuzeigen, wie diese Bedingungen in der praktischen Konstruktion von Molekular-Destillations-Apparaten erfüllt werden.

1. Wir müssen Sorge tragen, daß die Verdampfungs- und die Kühlflächen im wesentlichen parallel zueinander und gleich groß sind. Da die Destillationsgeschwindigkeit der Oberfläche des Verdampfers proportional ist, sollte die verdampfende Flüssigkeit als eine verhältnismäßig dünne Schicht von großer freier Oberfläche vorliegen. Bei dieser Art von Destillation wird die effektive Fläche, auf welcher Verdampfung eintritt, nicht — wie bei der gewöhnlichen Destillation — dadurch, daß ein Sieden stattfindet, größer ausfallen als die geometrische Fläche.

2. Der Raum zwischen Verdampfungs- und Kühlfläche muß unter hohem Vakuum stehen.

3. Der Abstand zwischen den beiden Flächen sollte nicht viel größer, vorzugsweise etwas ge-

ringer sein als die mittlere freie Weglänge der verdampfenden Moleküle.

4. Der Temperaturunterschied zwischen der Verdampfungs- und der Kühlfläche muß hinreichend groß sein, um zu verhindern, daß eine Wiederverdampfung von Molekülen an der Kühlfläche eintritt. Normalerweise wird ein Temperaturunterschied von 70 bis 100° C angebracht sein.

## Teil 2.

### Die praktische Konstruktion von Molekular-Destillations-Apparaten und die Arbeitsweise derselben.

Die ursprünglichen Formen von Molekular-Destillations-Apparaten waren einfache Abwandlungen gewöhnlicher Destillationseinrichtungen, bei welchen der normale Außenkühler durch eine innere Kühlfläche ersetzt wurde. Dieser Apparatetyp war bestimmt für die Destillation einer einzelnen Stoffprobe, und zahlreiche Formen hierfür sind beschrieben worden in den Veröffentlichungen von Hickman und Sanford (1), Washburn, Bruun und Hicks (8) und Burch (6).

Ich beabsichtige nicht, diesen Apparatetyp eingehend zu behandeln, sondern ich will nur zwei zweckmäßige Formen solcher Apparate beschreiben.

Eine der anziehendsten Eigenarten des Molekular-Destillationsvorganges ist die Tatsache, daß er sich besonders für eine kontinuierliche Arbeitsweise eignet. Im Gegensatz zu der Sachlage beim normalen Vakuum-Destillations-Vorgang, lassen sich kleine kontinuierliche und sehr wirkungsvolle Molekular-Destillations-Apparate für das Laboratorium konstruieren, und der diskontinuierliche Apparatetyp wird heute nur verwendet für die Voruntersuchung der Destillationsbedingungen und für die Behandlung sehr kleiner Stoffproben. Ein kontinuierlicher Apparat bietet außerdem den Vorteil, daß die Zeitdauer, während welcher im allgemeinen ein Molekül auf die Destillationstemperatur aufgeheizt wird, verhältnismäßig kurz ist. Dieser Apparatetyp ist daher ein viel wirksameres Werkzeug für die Behandlung von Stoffen geringer Thermostabilität.

Die ersten kontinuierlichen Molekular-Destillations-Apparate wurden von Burch (9) für die Behandlung von Mineralölen ausgearbeitet. Eine Serie horizontaler, mit geeigneter Heizvorrichtung versehener Schalen wurde möglichst nahe an eine Serie horizontaler Kühlflächen oder an eine gekühlte vertikale Kondensationsfläche, wie in Fig. 3 gezeigt, angeordnet. Das Destillans

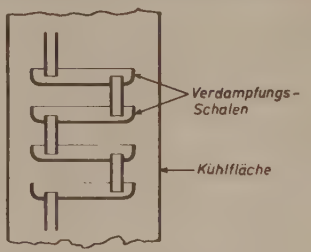



Fig. 3. Schema eines Molekular-Destillations-Apparates mit Tellersystem.

wird der ersten Schale zugeführt und gelangt durch ein Überlaufrohr zur Schale 2 usw. Dieser Apparatetyp eignet sich nicht besonders für die Herstellung in kleinen Größen für Laboratoriumsarbeiten, und außerdem genügt die in Fig. 3 gezeigte Konstruktion nicht den auf S. 6 dargelegten Kriterien, denn ein erheblicher Teil der verdampften Moleküle, die in irgendeiner Schale die Flüssigkeitsoberfläche verlassen, treffen auf die darüber befindliche Schale und werden an ihren Ausgangspunkt zurückgeworfen.

In der Praxis beruhen alle modernen Formen kontinuierlicher Molekular-Destillations-Apparate auf dem Prinzip des niederfließenden Flüssigkeitsfilmes (10). Ein typischer Apparat dieser Art besteht aus einem als Verdampfungsfläche ausgebildeten vertikalen Rohre, das (innen) in irgend einer geeigneten Weise auf die Destillationstemperatur aufgeheizt wird, und das Destillans wird so verteilt, daß es als ein kontinuierlicher Film gleichförmiger Dicke längs der Außenfläche dieses Rohres niederfließt. Die Kühlfläche ist dann die Innenseite eines konzentrischen Rohres, welches (außen) mit einer geeigneten Kühlvorrichtung versehen ist. Die Durchmesser der Rohre werden so gewählt, daß ein Zwischenraum von etwa 2 cm zwischen Verdampfungs- und Kühlfläche frei bleibt. Durch eine geeignete Pumpvorrichtung wird der Raum zwischen den Rohren hochgradig evakuiert. Ein Beispiel dieser Form von Apparaten wird in Fig. 4 gezeigt. Unter dem Einfluß der Schwere fließt demnach das Destillans längs der Heizfläche in Form eines Filmes herab, und auf diesem Wege verdampft ein Teil des Materials, schlägt sich (auf der Kühlfläche) nieder und bildet dort auf der Kühlfläche einen analogen fließenden Film; geeignete Vorkehrungen sind ferner getroffen, um das Destillat sowie den restlichen unverdampften Rückstand in getrennten Vorlagen aufzufangen. Wir erzielen demnach bei einem einzigen Durchgang durch einen solchen Destillator die Aufspaltung des ursprünglichen Destillans in zwei Fraktionen:

ein Destillat, das die flüchtigeren Bestandteile enthält und einen nicht destillierten Rückstand der weniger flüchtigen Anteile. In vielen Fällen müssen wir das Destillans in mehr als zwei Fraktionen auftrennen. Die Erzeugung einer größeren Anzahl von Fraktionen wird im technischen Maßstab so bewerkstelligt, daß man eine Anzahl gleichartiger Einheiten von Destillationsapparaten in Serie schaltet, so daß das Destillat oder der Rückstand aus dem ersten Apparat direkt einem anderen Apparate zugeführt wird, in welchem er in zwei weitere Fraktionen aufgespalten wird, usw. Im Laboratorium ist es meist weder zweckmäßig noch wirtschaftlich, eine Anzahl verschiedener Destillatoren für die vollständige Aufspaltung einer Flüssigkeit vorzusehen, und derselbe Effekt läßt sich dadurch erreichen, daß die Fraktionen der erstmaligen Destillation mehrmals durch einen einzigen Destillator hindurchlaufen.

Muß man eine große Zahl von Durchläufen an einer einzelnen Probe vornehmen, so lassen sich Sondervorrichtungen anordnen, welche die dadurch bedingte Zahl von Handgriffen herabsetzen. Hickman (11) hat eine entsprechende Anordnung beschrieben, in welcher der Kreislauf durch eine magnetisch betriebene Pumpe durchgeführt wird. Einen vom Verfasser konstruierten Destillator dieser Art zeigt Fig. 5. In ihm kann man mit Hilfe von auswechselbaren Rundkolben und vakuumdichten Kugelventilen aus einer erstmaligen Destillation eine Fraktion auffangen und diese selbst dann durch denselben Destillator

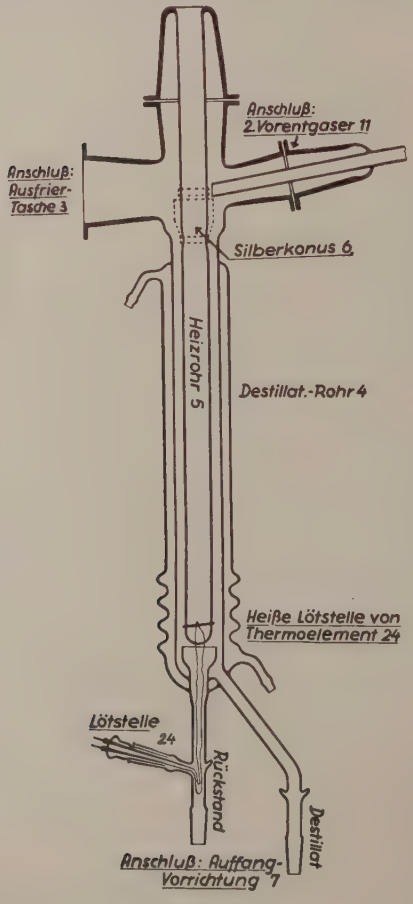



Fig. 4.
Kontinuierlicher Molekular-Destillations-Apparat.

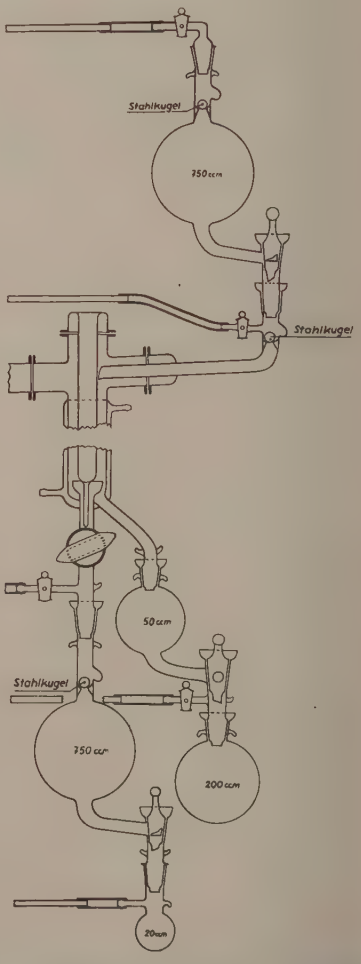



Fig. 5. Kontinuierlicher Molekular-Destillations-Apparat mit auswechselbaren Kolben nach Fawcett.

hindurchlaufen lassen, ohne in der Apparatur das Vakuum zu unterbrechen.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß wir bei der Molekular-Destillation nichts vor uns haben, was dem Siedepunkt in der normalen Destillationspraxis entspricht, also keine bestimmte Destillationstemperatur für einen konstanten Druck. Es ist in hohem Maße wünschenswert, daß man die Resultate eines Molekular-Destillations-Versuches so mit den Destillationsbedingungen in Beziehung bringen kann, daß der Versuch von verschiedenen Forschern dupliziert und demnach das Verfahren für analytische Zwecke verwendet werden kann, um somit die Identität eines der Destillation unterworfenen Bestandteiles zu überprüfen. Man kann dies nur erreichen durch eine willkürliche Auswahl der Destillationsbedingungen und durch eine sorgfältige Kontrolle einer Anzahl von Variablen. Man kann die Faktoren, welche den Arbeitsgang in einem Molekular-Destillations-Apparat beeinflussen, kurz wie folgt darstellen:

1. Der Druck im Destillator: Wir haben nur Sorge zu tragen, daß der Druck hinreichend niedrig ist.

2. Die Temperatur des Destillans: Diese muß während eines jeden Flüssigkeitsumlaufes (durch den Apparat) konstant gehalten werden. Da die äußeren Schichten des Destillans infolge der Verdampfung und infolge der Wärmeausstrahlung nach der Kühlfläche hin Wärme abgeben, besteht die Neigung zur Ausbildung eines Temperaturabfalles quer durch den niederfließenden Flüssigkeitsfilm. Die für die Destillation maßgebende Temperatur ist diejenige der alleräußersten Flüssigkeitsschicht, und diese läßt sich im allgemeinen nicht unmittelbar messen. Es ist daher üblich, die mittlere Temperatur des fließenden Filmes zu bestimmen und zu kontrollieren, oder — was manchmal noch befriedigender ist — die Temperatur der den Film aufheizenden Wärmequelle (also des Inneren des Heizrohres). Damit diese indirekte Messung zur genauen Kontrolle der effektiven Destillationstemperatur dienen kann, muß man die Faktoren kontrollieren, welche die Größe des Temperaturabfalls (quer durch den Film) bedingen, nämlich die Dicke und die Geschwindigkeit des niederfließenden Filmes sowie die Temperatur der Kühlfläche.

3. Die Fließgeschwindigkeit des Destillans längs der Verdampfungsfläche. Hält man eine bestimmte Zuflußgeschwindigkeit zu einer Verdampfungsfläche gegebener Abmessungen (d. h. Länge und Durchmesser) aufrecht, so erzielen wir mit einem gegebenen Destillans einen Film konstanter Dicke und eine konstante Zeit für die Berührung des Destillans mit der Verdampfungsfläche.

4. Die Zusammensetzung des Destillans. Die Geschwindigkeit der Destillation einer bestimmten Komponente aus einer Mischung ist eine Funktion des Partialdampfdruckes dieser Komponente und somit ihrer Konzentration in der Mischung. Um daher die Destillationsgeschwindigkeit eines Stoffes mit den Destillationsbedingungen in Beziehung zu bringen, müssen wir die Konzentration desselben in der ursprünglichen Mischung und die Natur der anderen Bestandteile berücksichtigen.

Wenn eine befriedigende sorgfältige Kontrolle der Destillationsbedingungen erreicht wird, dann ist es klar, daß die Destillationsgeschwindigkeit unter molekularen Bedingungen für die Charakteristik und die Identifikation organischer Substanzen ebenso gut benützt werden kann, wie man so häufig den konventionellen Siedepunkt dafür verwendet. Hickman (11) hat sich eingehend mit diesem Punkte befaßt und hat sowohl die theoretischen Grundlagen wie die praktische Arbeit mit Molekular-Destillations-Apparaten für diesen Zweck erörtert, und ich möchte auf diese Angelegenheit nicht weiter im einzelnen eingehen.

Wir haben nun die Konstruktion des Destillatortypes mit fließendem Film und seine Arbeitsweise behandelt, soweit diese sich auf die allgemeine Form beziehen. Für bestimmte Zwecke ist eine gewisse Abwandlung dieser einfachen Form oft wünschenswert.

Für die Konstruktion sehr großer technischer Einheiten erweist sich die Röhrenform der Verdampfungs- und Kühlflächen nicht als sehr zweckmäßig, und in diesem Falle können die Verdampfungs- und Kühlflächen die Gestalt flacher Teller annehmen, von denen eine große Anzahl innerhalb einer einzigen Vakuumkammer angeordnet wird.

In der entgegengesetzten Größenordnung erweist sich der Standardtyp mit dem fließenden Film nicht als besonders geeignet für die Behandlung kleiner Stoffproben von etwa 5 bis 10 g, und zwar wegen der verhältnismäßig großen Materialmenge, die von den Verdampfungs- und Kühlflächen und in den Verbindungsrohren und Vorlagen festgehalten wird. Für diesen Zweck werden häufig diskontinuierliche Apparate (Apparate für Einzelproben, Fig. 6) verwendet, aber auch die kontinuierliche Form des vom Verfasser konstruierten Apparates (Fig. 5) kann Anwen-

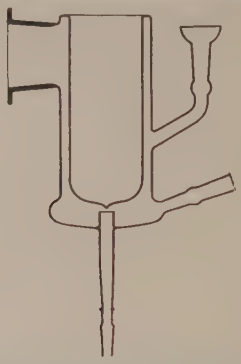


Fig. 6. Diskontinuierlicher Molekular-Destillations-Apparat für Flüssigkeiten.

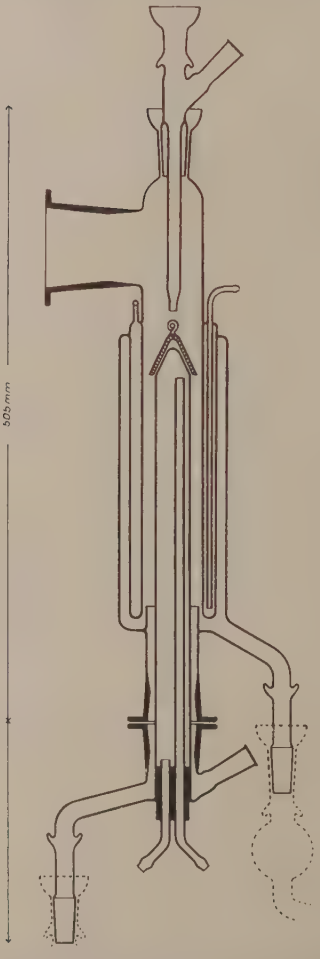



Fig. 7. Kontinuierlicher Molekular-Destillations-Apparat für tiefe Temperaturen.

dung finden, wenn die lange Heizdauer des diskontinuierlichen Apparates unerwünscht ist.

Die soweit beschriebenen kontinuierlichen Destillatoren sind konstruiert worden für das Arbeiten mit Temperaturen am Verdampfer, welche zwischen 100 und 350° C liegen, so daß man einen geeigneten Temperaturunterschied zwischen Verdampfungs- und Kühlfläche dadurch erhalten kann, daß man die letztere mit Leitungswasser oder mit einem durchgeblasenen Luftstrom kühlt. In gewissen Fällen wird es nötig sein, die Verdampfungsfläche bei einer Temperatur zwischen Zimmertemperatur und 100° C zu halten, oder sogar bei Temperaturen unterhalb Zimmertemperatur. Eine einfache Abwandlung des Normalmodells sieht eine mit Vakuum isolierte Kühlfläche vor, die man dann mit einer geeigneten Kältesole bis auf Temperaturen von —100° C herunterkühlen kann (Fig. 7).

Die bis hierher besprochenen Molekular-Destillations-Apparate sind für die Behandlung von flüssigem Material eingerichtet. Die kontinuierliche Sublimation fester Stoffe ist bislang praktisch unter molekularen Bedingungen noch nicht erreicht worden. (Ein Apparat für die Molekular-Sublimation von Einzelproben ist in Fig. 8 dargestellt.) In einzelnen Fällen

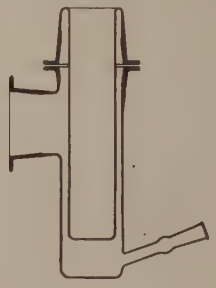


Fig. 8. Molekular-Sublimations-Apparat.

läßt sich aber der Destillatortyp mit fließendem Film für die Destillation von Feststoffen anpassen, indem man die feste Substanz, in einem nicht flüchtigen Lösungsmittel aufgelöst oder suspendiert, der Verdampfungsfläche zuführt. Ein festes Destillat von hohem Schmelzpunkt läßt sich von der Kühlfläche durch ein nichtflüchtiges Lösungsmittel entfernen, welches man in Form eines kontinuierlich niederfließenden Filmes der Kühlfläche zuführt, oder aber es ließen sich mechanische Schabvorrichtungen anbringen, die das feste Kondensat entfernen.

## Teil 3. Vakuumerzeugung.

Für die Ausübung der Molekular-Destillation müssen wir in dem Raume, in dem die Destillation vor sich geht, einen Druck von ungefähr $10^{-4}$ mm Hg aufrecht erhalten. In allen modernen Formen von Laboratoriumsgeräten wird dieser Druck durch die Verwendung von Kondensationspumpen (Diffusionspumpen) erzielt, welche mit einer geeigneten mechanischen Pumpe in Serie geschaltet sind. Die Theorie der Diffusionspumpe und die Anwendung derselben für die Er-

zeugung sehr hoher Vakua in physikalischen Apparaten ist so gut bekannt, daß sich an dieser Stelle eine Besprechung erübrigt. Beim Auspumpen von Molekular-Destillations-Apparaten finden sich aber einige Punkte von besonderer Bedeutung, auf die es wert ist einzugehen.

Die normalen Anwendungen der Diffusionspumpe bedingen die Herstellung eines extrem hohen Vakuums (d. h. $< 10^{-6}$ mm Hg), aber das bei diesem geringen Druck abzupumpende Gasvolumen ist ganz klein, und überdies handelt es sich bei dem Gase allgemein um Luft oder um ein anderes permanentes Gas. Im Falle der Molekular-Destillations-Apparate brauchen wir meist kein Vakuum von $<10^{-4}$ mm Hg zu erzeugen, aber wir müssen bei diesem Druck erhebliche Dampfmengen abpumpen, und bei diesem Dampfe handelt es sich nicht um ein permanentes Gas, sondern um kondensierbare organische Dämpfe, die wahrscheinlich zum Teil durch eine Zersetzung des Destillans entstehen. Die ideale Pumpe für die Zwecke der Molekular-Destillation leistet daher (nur) einen verhältnismäßig hohen Enddruck, aber bei diesem Drucke eine hohe Pumpgeschwindigkeit.

Die usprünglichen Formen der Diffusionspumpe verwendeten Quecksilber als Pumpmedium. Dadurch wurde die Einfügung einer mit flüssiger Luft gefüllten Ausfriertasche zwischen Pumpe und dem zu evakuierenden Destillator notwendig, und zwar wegen des hohen Dampfdrucks von etwa $10^{-3}$ mm, den das Quecksilber bei Zimmertemperatur besitzt. In neueren Jahren ist das Quecksilber in erheblichem Maße durch besondere organische Flüssigkeiten ersetzt worden, welche einen bedeutend kleineren Dampfdruck haben, und diese sind als Arbeitsflüssigkeit für die Pumpen bei Molekular-Destillations-Apparaten in hohem Maße geeignet; dies trifft besonders zu für große technische Einheiten, bei denen die Verwendung von mit flüssiger Luft gefüllten Ausfriertaschen höchst unwirtschaftlich sein würde. Diese besonderen Flüssigkeiten fallen unter zwei Gruppen:

1. Die Kohlenwasserstofföle, die man durch Molekular-Destillation bereitet hat, eingeführt von Burch und im Handel erhältlich unter dem Namen „Apiezonöle".

2. Reine Ester, wie z. B. die Butyl- und Amyl-Phthalate, die für diesen Zweck von Hickman (15) entwickelt wurden.

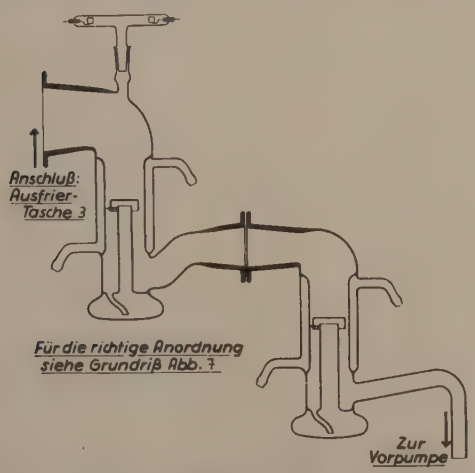



Fig. 9. Apiezonöl-Diffusionspumpenaggregat mit Entladungsrohr auf der Hochstufenpumpe. (Nach Fawcett, Modell des Jenaer Glaswerks Schott & Gen.)

Ein für die Arbeit der Molekular-Destillation geeignetes, vom Verfasser angegebenes Pumpenaggregat wird in Fig. 9 gezeigt; es ist zur Füllung mit Apiezonöl A eingerichtet. Ein derartiges Pumpenaggregat muß in Serie geschaltet sein mit einer mechanischen Pumpe, die ein Vakuum von etwa 0,1 mm Hg herzustellen erlaubt.

## Teil 4. Vorentgasung („degassing").

Unter normalen Umständen enthalten organische Flüssigkeiten erhebliche Mengen (bis zu 10 Vol.-Proz.) aufgelöste Luft, Wasser und flüchtige organische Verunreinigungen. In diesem Zustande eignet sich das Material nicht für die unmittelbare Behandlung in einem Molekular-Destillationsapparat, weil:

1. die Gasentwicklung unter Vakuum heftiges Schäumen bedingt;

2. das bei sehr niedrigen Drucken entwickelte Gasvolumen so groß ist, daß die Aufrechterhaltung von Hochvakuum in dem Apparat unmöglich ist. So würde 1 Liter Lebertran annähernd $10^6$ L Gas und Dampf bei einem Druck von $10^{-3}$ mm Hg abgeben.

Eine vorausgehende Vorbereitung des Destillans ist deshalb erforderlich, ehe die eigentliche Destillation begonnen wird. Dieser Prozeß ist unter der Bezeichnung Vorentgasung („degassing") bekannt und wird normalerweise so ausgeführt, daß man das Material einem allmählich abnehmenden Druck[3]) bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur aussetzt, meist in besonderen Vorentgasern.

Es ist wahr, daß im diskontinuierlichen Apparat der Vorgang der Vorentgasung im Destillator selbst durchgeführt werden kann, wie dies Burch in seiner ursprünglichen Arbeit getan hat, aber im allgemeinen ist es selbst in diesem Falle vorzuziehen, daß man ein besonderes Gefäß für die Vorentgasung anbringt, weil sich dieser Vorgang oft schwer kontrollieren läßt, und weil irgendwelches durch das Schäumen an die Kühlfläche überführtes Material später das eigentliche Destillat verunreinigen würde.

[3]) Offensichtlich ist es vorteilhaft, das Gas bei dem höchstmöglichen Druck zu entfernen, weil dann sein Volumen am kleinsten ist.

Die einfachste Form einer Vorentgasungs-Einrichtung, die man sowohl bei kontinuierlichen wie bei diskontinuierlichen Molekular-Destillations-Apparaten anwenden kann, besteht aus einem Gefäß entsprechender Abmessungen, in dem eine Probe des Öles auf eine geeignete Temperatur erwärmt wird, während man den Druck allmählich reduziert und schließlich auf einem niedrigen Werte hält, bis alles Gas und aller Dampf abgepumpt worden sind. Dann führt man das vorentgaste Material direkt dem Destillator zu.

In großen technischen Apparaten und in den größeren Typen von Laboratoriumsapparaten ist eine kontinuierlich arbeitende Einrichtung für die Vorentgasung vorgesehen. Diese besteht aus einer Anzahl zylindrischer Gefäße, in welchen das Material einer fortschreitend zunehmenden Temperatur bei abnehmendem Druck unterworfen wird. Eine Anzahl verschiedener Mittel steht zur Verfügung, um das Destillans in Form eines dünnen Filmes auszubreiten.

Ein vollständiger kontinuierlicher Molekular-Destillations-Apparat mit niederfließendem Film, ausgerüstet mit 2 Vorentgasern, wird in Fig. 10

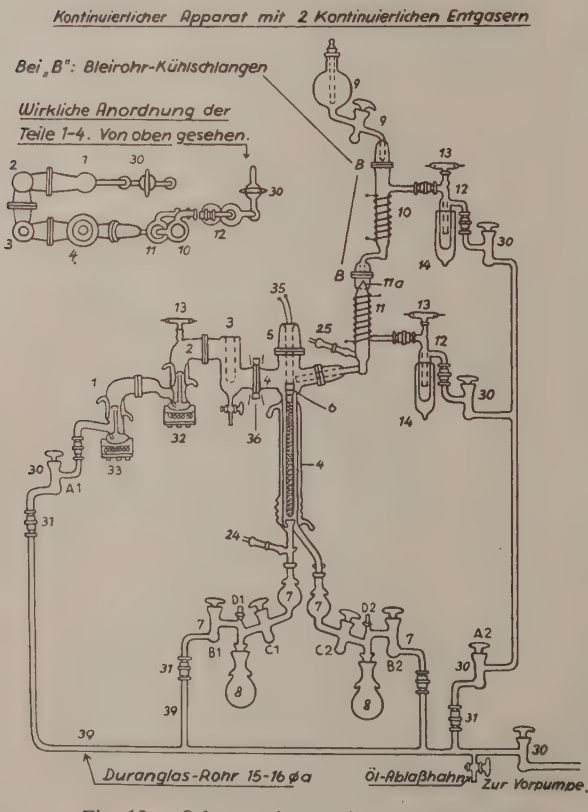

Kontinuierlicher Apparat mit 2 Kontinuierlichen Entgasern
Bei „B": Bleirohr-Kühlschlangen
Wirkliche Anordnung der Teile 1-4. Von oben gesehen.
Duranglas-Rohr 15-16 ø a
Öl-Ablaßhahn
Zur Vorpumpe

Fig. 10. Schema einer vollständigen Anlage zur kontinuierlichen Molekular-Destillation. (1,2 Diffusionspumpen; 9 Vorratskolben; 10,11 Vorentgaser; 5 Verdampfungsrohr mit Innenheizung; 4 Kühler.)

gezeigt. Es ist wichtig zu beachten, daß die Operation der Vorentgasung nicht abgeschlossen ist, wenn das sichtbare Schäumen der Flüssigkeit aufhört, weil in den späteren Stadien dieses Vorganges noch erhebliche Volumina Gas und Dampf entwickelt werden, ohne sichtbare Beunruhigung der Flüssigkeitsoberfläche.

Bei den kleineren Typen kontinuierlicher Destillatoren, insbesondere bei den für analytische Zwecke bestimmten, kann man das nach außen verlegte Vorentgasungssystem aufgeben und den Destillator selbst als Vorentgaser verwenden, um darin eine gewisse Menge Rohmaterial vor Beginn der eigentlichen Destillation (in einem besonderen Arbeitsgang) vorzuentgasen. Zwei Beispiele dieses Apparatetyps sind schon oben S. 8/9 erwähnt worden. In diesem Falle wird eine Ölprobe dadurch vorentgast, daß man sie mehrmals bei steigenden Temperaturen und fallenden Drucken vorentgast; ist dieser Arbeitsgang vollendet, so erhöht man die Temperatur der Verdampfungsfläche, und dann beginnt die eigentliche Destillation. Dieser Apparatetyp ist besonders geeignet für Zwecke der Analyse und der Identifikation (bestimmter Verbindungen), weil der Grad der erzielbaren Vorentgasung nicht durch die im voraus bestimmte Konstruktion eines außen liegenden Systems beschränkt ist, so daß vom Gesichtspunkt der Duplikation der Versuchsergebnisse die mögliche Variation der Wirksamkeit des Vorentgasers mit verschiedenen Ausgangsstoffen ausgeschaltet ist.

## Teil 5. Druckmessung.

Es ist schon erwähnt worden, daß eine Messung oder Kontrolle des genauen Druckes in einem Molekular-Destillations-Apparat unnötig ist. Es ist jedoch notwendig, sicher zu stellen, daß dieser Druck einen Maximalwert nicht übersteigt, und es ist daher wünschenswert, einen Druckmesser zu besitzen, der in der Lage ist, wenigstens annähernd den im Destillationsraum herrschenden Druck anzuzeigen. Zugegebenermaßen ist ein völlig befriedigender Druckmesser nicht zu haben.

Zunächst ist die Verwendung eines Kompressions-Druckmessers wie desjenigen nach Mc Leod unmöglich, weil der Druck nicht von einem permanenten Gase, sondern von kondensierbaren organischen Dämpfen herrührt.

Es wäre sehr zu wünschen, daß ein für diesen Zweck bestimmter Druckmesser ein absoluter wäre, d. h. die abgelesenen Werte sollten unabhängig von der Zusammensetzung des Gases oder Dampfes im Druckmesser sein, da man diese Zusammensetzung bei Destillationsarbeiten normalerweise nicht kontrollieren kann. Der einzige einigermaßen befriedigende Druckmesser dieser Art ist das absolute Manometer nach Knudsen (16), und der Verfasser hat diesen Druckmessertyp bei Arbeiten an Molekular-Destillations-Apparaten im Laboratorium und im technischen Maßstab vielfach verwendet. Aber dieser Druckmesser ist ein zerbrechliches Instrument und erfordert überdies erhebliche Hilfsausrüstungen zu seiner Betätigung, und er ist daher nicht besonders geeignet für laufende

Arbeiten an Laboratoriums-Destillatoren. Wir haben jedoch gefunden, daß er in der Lage ist, tatsächliche Druckmessungen von erheblicher Genauigkeit zu ermöglichen.

Ein sehr zweckmäßiger Druckmesser, den einige Forscher benützt haben, ist der Heißdraht-Druckmesser nach Pirani. Das Prinzip dieses Druckmessers beruht darauf, daß der Wärmeverlust eines heißen Drahtes in Abhängigkeit vom Druck steht. Der Druckmesser ist jedoch kein absoluter, und die Ablesungen hängen ab von der Zusammensetzung (Molekulargewicht und spezifischer Wärme) des im Druckmesser befindlichen Dampfes. Üblicherweise kalibriert man diesen Druckmesser mit Luft und nimmt an, daß diese Kalibrierung bei Verwendung mit organischen Dämpfen keine allzugroßen Fehler ergibt. Nach den Erfahrungen des Verfassers findet man mit diesem Gerät Ablesungen, welche 2—5mal zu hoch liegen; das ist aber vielleicht keine sehr ernsthaft zu nehmende Diskrepanz bei unserem jetzigen Gesichtspunkt, daß es sich nur um ein rohes Druckmeßgerät handeln soll. Aber leider ändert sich die Empfindlichkeit dieses Druckmessers beim Einbau in einen Molekular-Destillations-Apparat mit der Zeit erheblich, wahrscheinlich infolge der Adsorption organischer Dämpfe an dem Draht oder an den Wänden des Geräts. Es ist daher erforderlich, diesen Druckmesser in kurzen Intervallen zu reinigen und neu zu kalibrieren, wenn man zuverlässige Werte ablesen will. Außerdem liegt die Gefahr vor, daß der heiße Draht im Druckmesser eine Zersetzung der organischen Dämpfe verursacht.

Der Verfasser hat gefunden, daß für die Zwecke der meisten laufenden Laboratoriumsarbeiten befriedigende Ergebnisse durch die Anbringung eines einfachen elektrischen Entladungsrohres erreicht werden können. Ein solches Rohr wird mit solchen standardisierten Abmessungen gemacht, daß bei Drucken $< 10^{-3}$ mm Hg keine Entladungserscheinung sichtbar ist, wenn eine annähernd gleichmäßige Spannung angelegt wird. Das Auftreten irgendeiner Entladung während des Arbeitens des Destillators zeigt sofort an, daß der Druck auf einen unerwünscht hohen Wert angestiegen ist. Diese Entladungsröhren erfordern eine gelegentliche Reinigung, weil der Entladungsvorgang allmählich Dampf zersetzt und eine harzige Abscheidung auf der Rohrwandung herbeiführt. Unter diesen Bedingungen wären aber die Beobachtungen unzuverlässig.

## Teil 6. Fraktionierung in einem Molekular-Destillations-Apparat.

Wir haben bisher im einzelnen nur die Destillation eines einzigen Stoffes betrachtet, und wir müssen jetzt etwas auf die Aufspaltung der Komponenten einer Mischung eingehen. Bei der Molekular-Destillation verdampfen die Bestandteile unabhängig voneinander. Der Grad der erzielten Trennung hängt lediglich von diesen relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten ab, wie sie durch die Gleichung (1) von Langmuir (vgl. S. 5) gegeben werden. Bei allen gewöhnlichen Arten der Destillation liegen Bedingungen vor, unter denen eine Berührung der Dampfphase und der flüssigen Phase nach der ursprünglichen Verdampfung auftritt, und wir erhalten dadurch eine verstärkte Wirksamkeit der Fraktionierung der nachfolgenden Verdampfungen und Kondensationen. Bei der Konstruktion von Fraktionierkolonnen treffen wir besondere Vorkehrungen, um die Anzahl der wirksamen Kondensationen und Wiederverdampfungen zu vergrößern, um so eine starke Wirksamkeit der Fraktionierung in einem einzigen Apparat zu erreichen. Kein Effekt dieser Art ist in einem Molekular-Destillations-Apparat möglich, und die maximale Wirksamkeit der Fraktionierung bei einem Molekular-Destillations-Prozeß ist die eines einzigen „vollkommenen Tellers“[4]). Wenn ein weiterer Grad der Auftrennung erforderlich wird, muß das Destillat einer zweiten getrennten Destillation unterworfen werden. Die beschränkte Wirksamkeit der Fraktionierung in einem Molekular-Destillations-Apparat ist der Hauptnachteil desselben und beschränkt ziemlich drastisch den Bereich seiner Anwendung, insbesondere im technischen Maßstab. So wie man diesen Apparat häufig verwendet, wird aber selbst diese beschränkte Fähigkeit zur Fraktionierung nicht völlig ausgenützt, wie aus den folgenden Überlegungen hervorgeht:

Der niederfließende Film des Destillans in einem kontinuierlichen Molekular-Destillations-Apparat ist normalerweise in „stream-line“-Form, und eine Destillation kann nur von der Filmoberfläche ausgehen. Da nun die verschiedenen Bestandteile mit verschiedener Geschwindigkeit verdampfen werden, so folgt daraus, daß die äußeren Schichten des Destillans, so wie sie längs der Verdampfungsfläche fließen, nur dann (in ihrer Zusammensetzung) der Hauptmasse des Destillans gleich bleiben werden, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit einer jeden Molekülart von den inneren Schichten (des Filmes) nach den äußeren hin nicht geringer ist als die Verdampfungsgeschwindigkeit dieser besonderen Molekülart. Hält man also eine zu rasche Destillationsgeschwindigkeit aufrecht, so können die Außenschichten an den flüchtigeren Bestandteilen verarmen, das anschließend übergehende Destillat wird in unzulässiger Weise eine Anreicherung der weniger flüchtigen Bestandteile aufweisen, und

[4]) Unter „perfect plate“ meint der Verfasser offenbar einen einzigen idealen Schuß eines Kolonnensystems. — Anmerkung des Übersetzers.

der erreichte Grad der Fraktionierung wird dem theoretisch Möglichen nicht entsprechen. Unter Bedingungen der Praxis ist diese Beschränkung als ein ernster Faktor zu betrachten, und man sollte sehr besorgt sein sich zu vergewissern, diese Beschränkung und ihre Wirkungen soweit als möglich herabzudrücken. Die Größe des Effekts wird abhängen von der Dicke des fließenden Filmes und von der Zeit seiner Berührung mit der Verdampfungsfläche. Im allgemeinen hat es sich nicht als möglich gezeigt, kontinuierliche Molekular-Destillations-Apparate mit sehr dünnen Filmen arbeiten zu lassen, weil diese dazu neigen, unstabil zu sein, und in einem gewöhnlichen Destillator wird die Filmdicke der Größenordnung nach 0,25 mm betragen bei einer Kontaktzeit von vielleicht 20 bis 30 sec mit der Heizfläche. Die zweckmäßigste Art, die maximale Wirksamkeit einer Fraktionierung im Destillator zu erzielen, besteht in der Beschränkung der Verdampfungsgeschwindigkeit je Einheit der Verdampfungsfläche und in der Durchführung einer großen Zahl von Zirkulationen einer gegebenen Probe des Destillans durch den Destillator. Bei dieser Arbeitsweise wird in jedem einzelnen Arbeitsgang nur ein kleiner Anteil des Destillates oder der Destillate entfernt.

Eine geeignete Arbeitsvorschrift für die vorausgehende Untersuchung eines neuen Materials würde etwa folgendermaßen aussehen:

Nachdem man die Probe des Destillans in passender Weise vorentgast hat, läßt man sie den Destillator unter Standardbedingungen des Durchsatzes bei einer solchen Temperatur durchfließen, daß man nur wenig Destillat erhält, sagen wir 5 Proz. der Ausgangsmenge. Dann erhöht man die Temperatur im Destillator um sagen wir 5° C, und die nicht destillierte Rückstandsfraktion wird wieder durchgegeben und eine weitere kleine Destillatmenge gewonnen; diese Behandlung des Durchsatzes kann dann (sinngemäß) fortgesetzt werden, bis die gewünschte Fraktion erhalten wird oder nur ein kleiner nichtdestillierter Rückstand übrig bleibt.

Alternativ kann man so vorgehen, daß der Rückstand bei einer festgesetzten Temperatur immer wieder durchgesetzt wird, bis die Destillationsgeschwindigkeit sehr gering wird; dann erhöht man die Temperatur um eine zweckmäßige Stufe. Eine in dieser Art ausgeführte Voruntersuchung mit nachfolgender analytischer Prüfung der Fraktionen wird im allgemeinen gestatten, die idealen wirksamsten Destillationsbedingungen irgend eines gegebenen Stoffes abzuleiten. Große Sorgfalt muß man aus diesem Grunde auf das Arbeiten mit diskontinuierlichen Destillatoren verwenden, denn, wenn man große Destillationsgeschwindigkeiten benützt, so wird man bestimmt nur einen sehr geringen Wirkungsgrad der Fraktionierung erzielen, weil das Destillans in einer verhältnismäßig dicken Schicht vorliegt.

Auf S. 6 wurde der Unterschied von molekularen und nicht-molekularen Typen des im Hochvakuum verlaufenden Verfahrens der Verdampfungs-Destillation betont. Dieser Unterschied ist zwar nicht von großer praktischer Bedeutung, aber doch aus folgendem Grunde wert, gemacht zu werden.

Bei einer wahren Molekular-Destillation sind die relativen Verdampfungsgeschwindigkeiten der Mischungskomponenten eine Funktion des Wertes $\frac{p}{\sqrt{M}}$, worin $p$ dem partiellen Dampfdruck und $M$ dem Molekulargewicht entspricht. Bei einer gewöhnlichen Hochvakuum-Verdampfung, bei welcher zwischen den Phasen von Dampf und Flüssigkeit Gleichgewicht vorliegt, verschwindet demgegenüber der molekulare Masseneffekt, und die Verdampfungsgeschwindigkeiten sind lediglich dem Wert von $p$ proportional. Wenn daher dieselbe Mischung im Hochvakuum bei derselben Temperatur destilliert wird, einmal unter molekularen und dann unter nicht-molekularen Bedingungen, so wird in beiden Fällen die Zusammensetzung der Destillatfraktionen verschieden sein, außer wenn die Komponenten das gleiche Molekulargewicht besitzen. Überdies ist es theoretisch möglich, Komponenten gleichen Dampfdruckes aber verschiedenen Molekulargewichtes durch Molekular-Destillation aufzuspalten, aber nicht durch irgend einen anderen Typ von Destillationsprozessen. Dieser letztgenannte Effekt ist praktisch von keinem allzugroßen Nutzen, denn Stoffe mit ähnlichen Dampfdrucken haben meist keine sehr verschiedenen Molekulargewichte, so daß der molekulare Masseneffekt gering ist, weil das Molekulargewicht nur als Quadratwurzel in Erscheinung stritt.

## Teil 7. Einige chemische Anwendungen der Molekular-Destillation.

Der hauptsächliche Wert des Molekular-Destillations-Verfahrens als chemischer Arbeitsmethode liegt in der Konzentration, Auftrennung und Reinigung jener hitzeempfindlichen Produkte, einschließlich mancher Stoffe von biochemischem Interesse, welche bei normalen Methoden der Vakuum-Destillation ganz oder teilweise zerstört werden. Für dieses Anwendungsgebiet zeigt unser Verfahren zwei beträchtliche Vorzüge gegenüber allen anderen Arten von Destillationen, nämlich:

1. Die Destillation wird bei der kleinstmöglichen Temperatur durchgeführt. Die Destillationstemperatur wird meist etwa 100° C unter dem Siedepunkt (der betr. Substanz) beim Druck von einigen mm Hg liegen.

2. Die flüssige Phase des Destillans wird nur während eines Bruchteiles einer Minute auf Destillationstemperatur erwärmt. Überdies besteht auch in der Dampfphase eine geringere Zersetzungsgefahr, weil die verdampften Moleküle direkt zur Kühlfläche übergehen und nicht wiederholte Zusammenstöße mit anderen heißen Dampfmolekülen oder mit den heißen Wandungen des Apparates erleiden, und weil sie nicht im Rückfluß in die heiße Flüssigkeit zurückkehren.

Man kann allgemein vorausschicken, daß unser Verfahren wenig Erfolg verspricht bei der Behandlung solcher Stoffe, die man mit den gewöhnlichen Destillationsmethoden destillieren kann, und zwar wegen der sehr beschränkten Fähigkeit zur Fraktionierung, die ein Molekular-Destillations-Apparat besitzt. In Fortführung dieses Punktes können wir auch ableiten, daß das Molekular-Destillations-Verfahren mehr Erfolg verspricht für die voraufgehende Anreicherung und Aufspaltung thermolabiler Stoffe als für die vollkommene Trennung komplizierter Mischungen.

Die erste erfolgreiche Anwendung des Verfahrens war die teilweise Trennung der Quecksilberisotope durch Brønsted und Hevesy (4).

Die allgemeine Anwendung der Methode für die Reinigung organischer Substanzen im Laboratorium, für die Destillation von Farbstoffen und Zwischenprodukten, von ätherischen Ölen, von Insektiziden wie Rotenon u. dgl. erfordern keine Besprechung im einzelnen, aber wir wollen weiterhin eingehend die Anwendung der Methode auf einige ausgewählte chemische Probleme und Prozesse betrachten.

Im Felde der organischen Chemie wurde unser Verfahren ursprünglich für die Behandlung von Mineralölen angewandt (9). Durch Molekular-Destillation von Mineralöl-Rückständen werden die gut bekannten Apiezonöle und -fette bereitet, welche sich in der Hochvakuumtechnik als sehr nützlich erwiesen haben. Das Verfahren hat sich auch als brauchbar bewährt für die Untersuchung und Fraktionierung der Bitumina und der weniger flüchtigen Anteile von Mineralölen und Steinkohlenteer-Produkten, welche sich normalerweise nicht unzersetzt destillieren lassen.

Das fruchtbarste Arbeitsgebiet ist aber bis heute dasjenige der Untersuchung und Behandlung von Triglyzeridölen und -fetten gewesen.

Durch Molekular-Destillation kann man alle gewöhnlichen Triglyzeridöle bei Temperaturen zwischen 220 und 270° C unzersetzt destillieren. Das Verfahren ist anwendbar für die Raffination von Fetten und Ölen, denn die freien Fettsäuren und andere flüchtigere Verunreinigungen destillieren bei 120 bis 140° C über; man kann dann die Triglyzeride als eine besondere Fraktion destillieren und behält einen Rückstand von Eiweißkörpern, Phospholipoiden (Phosphatiden) usw. Außerdem erzielt man einen gewissen Grad der Fraktionierung des Fettes selbst; so enthält, bei der Destillation von Butterschmalz, die flüchtigste Fettfraktion eine verhältnismäßig hohe Konzentration an Glyzeriden der niedrigen Fettsäuren, und diese Anteile zeigen in der Bäckerei-Kapitallindustrie besondere Eigenschaften. Ähnlich verhält es sich bei der Destillation von Leinöl, da die stärker gesättigten Säuren den höchsten Dampfdruck besitzen, während die weniger flüchtigen Fraktionen höhere Jodzahlen und etwas bessere Trocknungseigenschaften aufweisen. Diese letzte Anwendung des Verfahrens ist jedoch praktisch wenig bedeutend, denn der Trennungsgrad der gesättigten und ungesättigten Säureglyzeride ist sehr beschränkt; dies beruht auf der Tatsache, daß die Öle nicht aus einer Mischung von Triglyzeriden einzelner Öle bestehen, sondern aus gemischten Triglyzeriden, welche zwei oder drei verschiedenen Säureradikale enthalten.

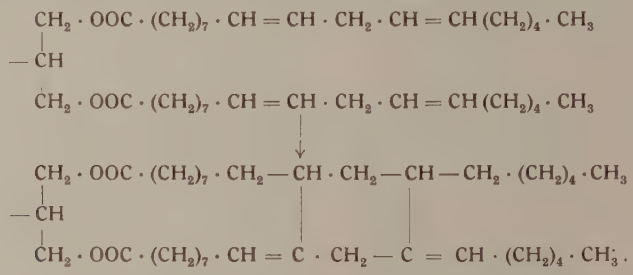
Dagegen ist die Molekular-Destillation im technischen Maßstabe angewandt worden, um die Eigenschaften polymerisierender trocknender Öle oder Standöle zu verbessern. Diese in der Farben- und Lackindustrie viel gebrauchten Öle werden durch Wärmepolymerisation trocknender Öle wie Leinöl und Tungöl bereitet und bestehen in der Hauptsache aus Polymeren der ungesättigteren Triglyzeride. Sie enthalten überdies bis zu 30 Proz. an nicht polymerisiertem Material, welches aus den stärker gesättigten Glyzeriden und Zersetzungsprodukten, welche sich während des Polymerisationsvorganges bilden, besteht; diese Bestandteile haben schlechte Trocknungseigenschaften, und ihre Gegenwart im Standöl erhöht die Trocknungsdauer des Öles und veranlaßt die Bildung weicher (unregelmäßiger) klebriger Filme von schlechter Wasserfestigkeit. Durch die Molekular-Destillation von Standölen werden diese unerwünschten Komponenten abdestilliert, wobei ein Rückstand von Polymeren mit wesentlich verbesserten Trocknungseigenschaften verbleibt.

Die polymerisierten Triglyzeride selbst lassen sich, sogar unter molekularen Bedingungen, nicht unzersetzt destillieren, aber die Untersuchung von Polymeren einfacher Derivate der ungesättigten Säuren mit langen Ketten hat bereits über den

Polymerisations-Mechanismus dieser Verbindungsart wertvollen Aufschluß gegeben. Wenn so z. B. Methyllinoleat oder Methyllinolenat polymerisiert und das Produkt der Molekular-Destillation unterworfen wird, so ist es möglich, monomere, dimere und trimere Fraktionen unter Bedingungen abzuscheiden, bei denen keine thermische Veränderung vorkommen kann. Auf diesem Wege gelingt der Nachweis, daß der Prozeß keine einfache direkte Polymerisation darstellt, denn die monomere Substanz, welche man von dem partiell polymerisierten Produkt abtrennt, ist chemisch nicht identisch mit dem ursprünglichen Monomeren.

Ein zweites Beispiel für die Anwendung unseres Destillationsverfahrens für die Aufklärung struktureller Probleme ergab sich in unserer oben erwähnten Arbeit über die Destillation polymerisierter trocknender Öle.

Der normale primäre Polymerisationsvorgang einer ungesättigten Substanz besteht in der Bindung zweier monomerer Moleküle unter Verlust einer Doppelbindung und unter Bildung eines Dimeren. Aber in einem ungesättigten Glyzerid, das mehr als ein ungesättigtes Säureradikal enthält, besteht die Möglichkeit einer Bildung von C—C-Bindungen zwischen den beiden ungesättigten Radikalen, mit dem Ergebnis, daß ein zyklisches Triglyzerid entsteht, dessen Molekulargewicht mit dem des ursprünglichen Monomeren übereinstimmt. Geht man demnach aus von einem Glyzerid, welches zwei Linolsäure-Radikale enthält, so kann man sich den Vorgang etwa folgendermaßen vorstellen [vgl. Hilditch (17)]:



Rossmann (13) hat gezeigt, daß ein solcher Vorgang bei der Polymerisation von Tungöl eine Rolle spielt, und durch unser Destillationsverfahren konnten wir auf folgendem Wege die Gegenwart dieser zyklischen Glyzeride im polymerisierten Leinöl nachweisen:

Die zyklischen Glyzeride, die dasselbe Molekulargewicht wie ein normales Triglyzerid besitzen, lassen sich durch Destillation von den echten Polymeren trennen. Hydrolysiert man dann die monomere Fraktion unter Bildung der freien Säuren, so besitzen die aus den zyklischen Glyzeriden stammenden Säuren das doppelte Molekulargewicht der einfachen Säuren und lassen sich deshalb von diesen durch Destillation abtrennen. Ihre Existenz wird nachgewisen durch die Bestimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der am wenigsten flüchtigen Säurefraktion.

Vom akademischen Gesichtspunkt aus betrachtet, ist jedoch unser Verfahren von allergrößtem Interesse bei seiner Anwendung auf die aus Nicht-Fetten bestehenden Komponenten, d. h. die sogenannte unverseifbare Fraktion natürlicher (pflanzlicher oder tierischer) Öle, wozu Sterine, Kohlenwasserstoffe, Vitamine, Antioxydantien und Alkohole mit langen Ketten gehören.

Im allgemeinen läßt sich eine sehr scharfe Trennung der fetten Bestandteile von den Nicht-Fetten durch Molekular-Destillation durchführen, weil die nicht-fetten Bestandteile der meisten pflanzlichen und tierischen Öle ausgesprochen flüchtiger als die Triglyzeride sind. Vor der Entwickelung dieser Technik gab es nur ein allgemein übliches Verfahren für die Abtrennung der nicht-fetten Bestandteile, nämlich die Zerstörung der Fettstruktur durch Verseifung und die Isolierung der nicht-fetten Bestandteile durch die Extraktion der Seifenlösung mit Lösungsmitteln. Diese Verfahrensart besitzt zwei erhebliche Nachteile, die durch die Technik der Molekular-Destillation ausgeschaltet werden, nämlich:

1. die nicht-fetten Bestandteile liegen in natürlichen Ölen nur in sehr geringer Konzentration vor, aber die Verseifung von auch nur einigen kg Öl ist eine äußerst mühselige Operation.

2. Die alkalische Hydrolyse des Öles kann zu einer chemischen Veränderung der nicht-fetten Bestandteile führen, so daß sie dann in einer Form gewonnen werden, die von der in der Natur vorkommenden verschieden ist.

Wir wollen nun einige Beispiele für die Anwendung unseres Destillationsverfahrens in diesem letztgenannten Bereich betrachten.

Das erste Beispiel ist die Isolierung von Stigmasterin aus Sojabohnenöl. Das rohe Öl dürfte etwa 0,1 Proz. Stigmasterin enthalten, so daß wir etwa 100 kg Öl behandeln müßten, um 100 g Sterin zu gewinnen. Die Verseifung dieser Ölmenge würde in einem Laboratoriumsapparat außerordentlich umständlich sein. Aber ein normaler Molekular-Destillations-Apparat laboratoriumsmäßiger Größe würde das Öl mit einer Geschwindigkeit von sagen wir 250 g/Std. durchsetzen und ein Destillat ergeben, welches alles Stigmasterin aus dem ursprünglichen Öle bei einer Konzentration ergibt, die 15—20mal größer ist als die Konzentration im ursprünglichen Öle. Diese verhältnismäßig kleine Destillatmenge läßt sich dann redestillieren und das reine Sterin nach chemischen Methoden isolieren. Ähnliche Überlegungen gelten für die fettlöslichen Vitamine. Die erfolgreiche Destillation von Vitamin A wurde zuerst von Carr und Jewell (14) veröffentlicht. Diese Forscher gingen von der unverseifbaren Fraktion des Lebertrans aus und erzielten eine Destillation des Vitamin A bei etwa 130 bis 140° C. Später fand man, daß sich das Vitamin aus dem Lebertran selbst bei einer Temperatur von 190—200° C (unmittelbar) abdestillieren läßt, und diese beiden Prozesse werden im technischen Maßstab zur Erzeugung von Vitamin A = Konzentraten für medizinische Zwecke ausgeübt. Aus dem Vergleich der Destillationsgeschwindigkeiten des Vitamin A einmal aus natürlichem Lebertran und dann aus den unverseifbaren Fraktionen dieser Öle, schloß der Verfasser vor einigen Jahren, das daß Vitamin in natürlichen Ölen als eine Form mit höherem Molekulargewicht und geringerem Dampfdruck vorkommt als jene Form, die man normalerweise aus der unverseifbaren Fraktion der natürlichen Öle gewinnt. Neuerdings hat Hickman (11) durch die Anwendung unserer Destillationstechnik auf natürliche Öle klar nachgewiesen, daß das Vitamin A hauptsächlich als eine Mischung von Estern vorkommt, während man es durch die Verseifung als freien Alkohol erhält. Diese Forschungsarbeit gibt ein klassisches Beispiel für die Anwendung der Molekular-Destillation zum Zweck der Analyse und Identifikation. Es konnte auch gezeigt werden, daß durch Molekular-Destillation die Vitamin-Ester und der kleine Anteil an freiem (Vitamin-)Alkohol, welcher gewöhnlich in natürlichen Ölen vorkommt, in getrennten Fraktionen gewonnen werden können. Fernerhin ist durch Destillation von Lebertran, Verseifung des an Vitamin reichen Destillats und anschließende Molekular-Destillation der unverseifbaren Fraktion die Darstellung des reinen kristallisierten Vitamin A zum ersten Male in vernünftigem Umfange durchführbar geworden.

Ähnliche Überlegungen wie oben treffen zu auf den Fall von Vitamin E und Vitamin D. Vitamin E läßt sich durch Destillation aus seinen natürlichen Ausgangsstoffen, wie Baumwollsaatöl und Weizenkeimöl, konzentrieren, während das natürliche Vitamin D aus Lebertranen destilliert und teilweise vom Vitamin A getrennt werden kann. Durch das Destillations-Verfahren ließ sich zeigen, daß in verschiedenen Lebertransorten verschiedene chemisch voneinander abweichende Komponenten mit antirachitischer Wirksamkeit vorhanden sind (15).

Zum Abschluß unserer Betrachtung über die Vitamine muß darauf hingewiesen werden, daß das Verfahren der Molekular-Destillation im allgemeinen nicht die Herstellung reiner oder nahezu reiner Vitamine auf dem Wege der alleinigen Destillation gestattet. Ihre Rolle ist im wesentlichen die eines voraufgehenden Konzentrationsverfahrens und demnach eines Hilfsmittels für die chemischen und physikalischen Methoden in den späteren Stadien der Isolierung und Reinigung.

Der Verfasser hat gefunden, daß das Molekular-Destillations-Verfahren bei einer neueren Arbeit über die natürlichen Antioxydantien in vegetabilen Ölen von großem Wert ist. Man weiß, daß rohe Öle Stoffe mit antioxydativer Wirkung enthalten, die das Öl gegen das oxydative Ranzigwerden schützen. Diese Komponenten werden teilweise oder vollständig durch die normalen Öl-Raffinations-Verfahren zerstört, so daß einige raffinierte Öle beim Lagern zum Ranzigwerden neigen. Wir haben entdeckt, daß sich die Antioxydantien von den Fettbestandteilen abdestillieren und trennen lassen, und daß sie weiterhin durch Anwendung chemischer Verfahren und weitere Destillationsbehandlung in reiner Form isoliert werden können. Diese Antioxydantien können dann später irgend einem Öl oder Fett zugesetzt werden, um den Eintritt des oxydativen Ranzigwerdens zu verzögern.

Diese Besprechung der chemischen Anwendbarkeit unserer neuen Destillationstechnik ließe sich noch erheblich erweitern, aber es ist genug gesagt worden, um das weite Feld der Anwendung sowohl auf dem Gebiet der Forschung im Laboratorium wie der technischen Erzeugung einer Mannigfaltigkeit von thermolabilen Stoffen aufzuzeigen. Ich schließe mit dem Ausdruck meiner Meinung, daß in naher Zukunft die Molekular-Destillation als ein fast unentbehrliches Hilfsmittel in allen Laboratorien betrachtet

werden wird, die an der Chemie und Technologie von Triglyzeridölen, fettlöslichen Vitaminen und ähnlichen Produkten von biochemischer Bedeutung aktives Interesse haben.

* * *

Der Verfasser wünscht den Mitgliedern des Stabes der folgenden Firmen: Imperial Chemical Industries Ltd., Metropolitan Vickers Electrical Co. Ltd., British Drug Houses Ltd., zu danken, welche bei verschiedenen Abschnitten der Arbeit mitgewirkt haben, auf welche sich diese Abhandlung bezieht.

## Literatur.

1. K. C. D. Hickman und C. R. Sanford, J. physic. Chem. **34**, 640 (1930).
2. M. Volmer, Z. angew. Chem. **34**, 149 (1921).
3. J. Houben, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1460 (1919).
4. J. N. Brønsted und G. Hevesy, Philos. Mag. **43**, 34 (1922).
5. H. I. Waterman und B. E. Elsbach, Chem. Weekblad **26**, 469 (1929).
6. C. R. Burch, Proc. Roy. Soc. (London) **123** A, 271 (1929); Nature **122**, 729 (1928).
7. I. Langmuir, Physic. Rev. **8**, 149 (1916).
8. E. W. Washburn, J. H. Bruun und M. M. Hicks, Bur. Standards J. Res. **2**, 467 (1929).
9. Brit. P. 303078, 303079.
10. H. I. Waterman und D. Oosterhof, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **52**, 895 (1933).
11. K. C. D. Hickman, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **29**, 968, 1107 (1937).
12. Brit. P. 422941, 442000.
13. Rossmann, Fettchem. Umschau **40**, 96 (1933).
14. F. H. Carr und W. Jewell, Nature **131**, 92 (1933).
15. K. C. D. Hickman und E. Le B. Gray, Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 796 (1938).
16. M. Knudsen, Ann. Physik (4) **32**, 809 (1910).
17. Hilditch, J. Oil Colour Chem. Assoc. **13**, 209 (1930).

## Diskussionsbemerkungen:

Bennewitz (Jena): Die ersten Bestimmungen der absoluten Verdampfungsgeschwindigkeit wurden von mir selber im Jahre 1913/14 ausgeführt. Infolge des Krieges blieben sie bis 1919 unveröffentlicht[1]). Ich freue mich, daß diese Erscheinung auf zwei Gebieten Anwendung gefunden hat:

1. bei der Trennung der Isotopen,
2. bei der heute besprochenen Molekular-Destillation.

Wulff (München): Der grundlegende Unterschied der Molekular-Destillation gegenüber der Destillation mit Kolonnen ist ja der, daß man keine vollständige Trennung, sondern nur eine Anreicherung erhält. Es ist nun von Herrn Fawcett erwähnt worden, daß man für eine Vervollständigung der Trennung die Wiederholung der Destillation vornehmen muß. Ich möchte nun wissen, zu welchen Konzentraten man auf diese Weise praktisch gelangen kann.

Fawcett (Northwich): Da in einem Molekular-Destillations-Apparat die Zusammensetzung des Destillats ausschließlich von den voneinander unabhängigen Verdampfungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Bestandteile bestimmt wird, erzielt man nur dann ein reines oder beinahe reines Destillat, wenn die Komponenten sehr verschieden große Verdampfungsgeschwindigkeiten besitzen; das würde im allgemeinen recht erhebliche Unterschiede der Partialdampfdrucke bedeuten. Betrachten wir z. B. zwei Stoffe mit Dampfdrucken von 0,05 mm bzw. 0,001 mm, so würde ein sehr reines Destillat erzielt werden; aber bei einer Mischung von Ölsäure und Stearinsäure im Verhältnis 1:1, wo die Dampfdrucke bei 120° C 0,032 mm bzw. 0,042 mm betragen, wird der flüchtigste Teil des Destillats im Umfange von etwa 30 Proz. einen Gehalt von etwa 40 Proz. Ölsäure enthalten. Sehr viele aufeinanderfolgende Destillationen würden erforderlich sein, um die zuletzt genannte Mischung völlig aufzuspalten.

Pongratz (Graz): Vorschlag, nach 3 oder 4 erfolgten Molekular-Destillationen eine quasi Halb-Molekular-Destillation einzuschalten, da in bekannter Weise durch peinliche Ausscheidung die die Zersetzung der Substanz begünstigenden Beimengungen entfernt werden können. Eine solche „Halb-Molekular-Destillation" könnte unter Umständen für das Destillans zuträglich sein.

Fawcett (Northwich): Der Vorschlag ist völlig berechtigt. Auf diesem Wege ist man praktisch schon oft zum Ziele gelangt.

Spengler (München): Eine einwandfreie Trennung von Kohlenwasserstoffen, besonders den Erdölen, wie sie bei irgendwelchen echten Ölen erreicht wird, durch Destillation ist nicht möglich, selbst bei Verwendung von höchsten Destillationskolonnen. Es wird angefragt, ob dieses Verfahren sich für Tonnenproduktion eignet. Es erscheint schwierig, daß diese Vakua in derartigen Apparaten sich erzeugen und halten lassen. Weiterhin wird vorgeschlagen, daß die Glasleitungen vom Vorentgaser zu dem eigentlichen Destillationsgefäß mit Heizschlangen versehen werden, um ein Auskristallisieren von Substanzen mit höherem Stockpunkt (z. B. Paraffin) hier zu verhindern.

Fawcett (Northwich): Tatsächlich sind bisher keine Einheiten für die Molekular-Destillation gebaut worden mit Durchsätzen, die sich mit dem Umfang der Arbeitsweise der Erdölindustrie vergleichen lassen; aber ich sehe keine besonderen Schwierigkeiten voraus mit Bezug auf die Erzeugung des Vakuums auch bei sehr großen Anlagen, wenn diese gut durchkonstruiert sind.

Scheel (Oranienburg): Eine Anregung: Wäre es nicht möglich, eine gewisse Fraktionierung bei der Molekular-Destillation zu erreichen, indem man das Verdampfrohr mit Kondensatormänteln umgibt, die untereinander in abnehmendem Abstand angeordnet sind? Falls die freie Weglänge der Moleküle von Verbindungen mit verschiedenen Dampfdruck merklich verschieden ist, müßte auf diese Weise eine gewisse Fraktionierung erreicht werden können.

[1]) K. Bennewitz, Ann. Physik (IV) **59**, 193 (1919); Z. Physik **10**, 169 (1922).

Die vorgeschlagene Arbeitsweise wäre nicht geeignet für Gemische von Stoffen mit sehr ähnlichem Molekulargewicht (Fettsäureglyzeride), wahrscheinlich aber z. B. für die Abtrennung von Vitaminen.

Fawcett (Northwich): Die Bemerkung ist von erheblichem Interesse. Ich zweifle aber, ob sich eine brauchbare praktische Anwendung finden ließe, insbesondere weil die Moleküle die Verdampfungsfläche unter allen möglichen Winkeln verlassen.

Bennewitz (Jena): Eine rationelle Fraktionierung durch Molekular-Destillation ließe sich vielleicht nach dem Prinzip der Influenzmaschine durchführen, wobei zwei langsam rotierende Scheiben, die wechselnd geheizt werden, sich wechselseitig zuemittieren.

Perlick (Frankfurt a. M.-Höchst): Vor kurzer Zeit wurden einige die technische Molekular-Destillation betreffende Patente bekannt. Sind schon derartige Ausführungen in Betrieb?

Fawcett (Northwich): In Amerika und England sind größere technische Anlagen in Betrieb. Zu dem von Perlick gefragten Sonderfall könne er sich nicht äußern.

## Neuere Arbeiten über Glaselektroden.

*Von Ludwig Kratz.* (Eingegangen im Oktober 1938)

(Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.)

In den letzten Jahren haben sich die potentiometrischen Methoden zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration, des $p_H$-Wertes, in Wissenschaft und Praxis allgemein eingeführt. Zahllose chemische und biologische Reaktionen, deren Ablauf empfindlich vom $p_H$-Wert abhängt, werden heute laufend durch elektrische $p_H$-Kontrollen überwacht. Neben den bekannten und gebräuchlichen Elektrodenketten findet besonders die Glaselektrode in immer stärkerem Maße Verwendung. Durch die bahnbrechenden Arbeiten von Haber und Klemensiewicz und die Veröffentlichungen von Mac Innes und Dole wissen wir, daß ihre Überlegenheit über die Platinwasserstoff-, die Chinhydron- und andere Elektroden in ihrer fast augenblicklichen Potentialeinstellung begründet ist, die von oxydierenden und reduzierenden Lösungsbestandteilen und den als Elektrodengiften bekannten Substanzen wie Eiweißstoffen oder Schwermetallsalzen nicht oder kaum meßbar gestört wird. Die Glaselektrode ist universell anwendbar und arbeitet insbesondere auch da mit gleichbleibender Zuverlässigkeit, wo alle anderen Meßmethoden unsichere Werte liefern oder restlos versagen.

Wenn sich die Potentiometrie trotz der grundlegenden Bedeutung des $p_H$-Wertes für nahezu alle Umsetzungen in flüssigen Phasen bisher nicht allgemein durchsetzen konnte, so lag das am häufigen Versagen der gebräuchlichen Elektrodenketten und daran, daß man auf die Anwendung der Glaselektrode außerhalb des Forschungslaboratoriums wegen ihrer Zerbrechlichkeit und ihres hohen elektrischen Widerstandes verzichten mußte. Der innere Widerstand der bisherigen Kölbchenelektroden nach Haber aus dem von Mac Innes und Dole angegebenen Sonderglas (Schottglas $4073^{III}$) beträgt nämlich immer noch ca. 10 M$\Omega$. Um nun mit diesen hochohmigen Elektroden die in der Praxis meistens geforderte Mindestmeßgenauigkeit von 0,05 $p_H$ zu erreichen, muß das benutzte Meßinstrument noch Ströme von $3 \cdot 10^{-10}$ A anzeigen. Derartige geringe Ströme lassen sich aber nur mit Sondergeräten wie Elektrometern, Spezialröhrenvoltmetern oder höchstempfindlichen Spiegelgalvanometern messen, die entweder stark erschütterungs- oder störempfindlich sind. Sie sind vorsichtig zu behandeln, und ihre Bedienung setzt genaue Sachkenntnis voraus.

Man hat mehrfach versucht, den inneren Widerstand der Glaselektrode herabzusetzen. Der Erreichung dieses Zieles durch Vergrößern der Elektrodenmembran und Verringern ihrer Wandstärke sind praktisch sehr bald Grenzen gesetzt, selbst dann, wenn die Membran durch Einbau in Schutzgehäuse oder durch Stützung vor mechanischer Beanspruchung geschützt wird. Eine praktisch befriedigende Lösung dieser Aufgabe scheint daher nur durch die Steigerung der Leitfähigkeit des Elektrodenglases möglich zu sein. Dieser Weg wurde im Jenaer Glaswerk Schott & Gen. beschritten und in sorgfältigen, umfangreichen Untersuchungen ein neues hochleitendes Sonderglas entwickelt, das wie das bisher fast ausschließlich benutzte Elektrodenglas im $p_H$-Gebiet von 1 bis 10 nahezu reine Wasserstofffunktion im Sinne der Nernst'schen Formel zeigt. Zu den günstigen Eigenschaften, durch die die Glaselektrode allen anderen Hilfsmitteln zur $p_H$-Bestimmung überlegen ist, kommt bei den aus diesem Sonderglas hergestellten Jenaer Glaselektroden erstmalig der Vorteil des geringen elektrischen Widerstandes bei ausreichender mechanischer Widerstandsfähigkeit und guter chemischer Beständigkeit hinzu.

Somit ist es gelungen, die der Glaselektrode bisher noch anhaftenden Mängel zu beheben, so daß ihrer allgemeinen Einführung nichts mehr im Wege steht. Die Jenaer Glaselektrode stellt das erste allgemein anwendbare Werkzeug zur potentiometrischen $p_H$-Bestimmung dar, das auch in der Praxis, z. B. im Betriebslabor, von ungeübten Hilfskräften verwendet werden kann.

Der innere Widerstand der Jenaer Glaselektrode in der Haber'schen Kölbchenform mit einem Membrandurchmesser von 30 mm ist mit 0,3 bis 0,6 MΩ bei 20° C so niedrig, daß man nicht mehr zur Verwendung extrem empfindlicher Meßinstrumente gezwungen ist. Wenn man diese natürlich auch weiterhin verwenden kann, so ist es dem gegenüber als ein großer Vorteil zu bezeichnen, daß man durch die niederohmige Glaselektrode jetzt auch die überwiegend auf dem Markt befindlichen Kompensationsgeräte mit spitzengelagerten Zeigergalvanometern für $p_H$-Messungen heranziehen kann. Ihre Empfindlichkeit beträgt durchweg $1 \cdot 10^{-7}$ A, so daß die geforderte Mindestgenauigkeit jederzeit eingehalten werden kann. Derartige Apparate sind zudem unempfindlich gegen Erschütterungen und so stabil gebaut, daß sie mit der Glaselektrodenanordnung zu einer transportfähigen, überall mit gleicher Zuverlässigkeit arbeitenden Meßeinrichtung zusammengebaut werden können. Die Bedienung einer solchen Meßanordnung ist denkbar einfach.

Bekanntlich sollen potentiometrische Messungen zur Schonung der Elektrodenketten nach Möglichkeit stromlos ausgeführt und die Ketten jeweils nur kurzfristig durch Niederdrücken eines Tasters eingeschaltet werden. Man arbeitet in den weitaus meisten Fällen nach dem Poggendorfschen Kompensationsverfahren.

Für die Brauchbarkeit niederohmiger Glaselektroden in Verbindung mit einfachen Kompensationsgeräten ist der Grad ihrer Polarisierbarkeit durch die beim Arbeiten auftretenden Ströme ($10^{-7}$ A) von grundsätzlicher Wichtigkeit. Bei Beachtung der oben erwähnten, für alle Elektrodenketten geltenden Vorschrift sind die mit Bezugslösung gefüllten neuen Glaselektroden ohne Bedenken mit diesen einfachen Geräten anwendbar. Polarisationseffekte treten selbst dann nicht auf, wenn die Kompensation absichtlich nicht in der kürzest möglichen Zeit erfolgt. Zur eingehenden Prüfung dieser Frage wurden mit Pufferlösung gefüllte Jenaer Kölbchenelektroden nach dem Auskompensieren während einer Zeit von 20 Sekunden bis zu 4 Minuten mit Überspannungen von 20 bis 100 mV (maximal $3 \cdot 10^{-7}$ A) belastet. Die Belastung erfolgte nach beiden Seiten der Kompensationsstellung. Zur Potentialableitung wurden Kalomelelektroden benutzt. In keinem Fall war nach der Belastung eine die Meßgenauigkeit von 1 mV übersteigende Änderung des Membranpotentials feststellbar. Etwa auftretende Polarisationserscheinungen klingen also schneller ab, als die Rückkompensation erfolgen kann. Eine Überspannung von 200 mV verursachte nach 2 Minuten eine Potentialänderung um etwa 2 mV. Diese Polarisation war nach 3 Minuten restlos verschwunden.

Diese Versuchsreihen zeigen, daß die Polarisierbarkeit der in Verbindung mit einfachen Kompensationsgeräten verwendeten niederohmigen Glaselektroden bei vorschriftsmäßiger Arbeitsweise so gering ist, daß der mögliche Fehler innerhalb der Meßgenauigkeit des Meßgerätes (1 mV) liegt.

Wie aus dem Ohm'schen Gesetz und der Nernst'schen Formel folgt, kann mit einem Zeigergalvanometer von $1 \cdot 10^{-7}$ A und einer Jenaer Glaselektrode von 0,3 MΩ Widerstand bei 20° und bei Ablesung des Galvanometerausschlages auf 0,1 Skalenteil eine Genauigkeit von 3 mV, d. h. rund 0,05 $p_H$-Einheit erzielt werden. Empfindlichere Nullinstrumente wie Spiegelgalvanometer oder Elektrometer erlauben natürlich genauer zu messen. Beim Arbeiten mit der hochleitenden Jenaer Glaselektrode sind sie nötigenfalls zunächst unter Zwischenschalten von Schutzwiderständen zu verwenden.

Reicht die mit einem vorhandenen, für gebräuchliche Elektrodenketten bestimmten Kompensationsgerät erzielbare Genauigkeit nicht aus, so kann eine Empfindlichkeitssteigerung unter Verwendung dieses Gerätes sehr einfach dadurch herbeigeführt werden, daß man entweder parallel zur Glaselektrode oder parallel zum System einen Kondensator von etwa 1 μF legt, der sich durch die noch nicht auskompensierte Restspannung auflädet und bei Niederdrücken des Tasters in Form eines Stromstoßes ballistisch über das System entladet, oder in den Außenkreis in Serie mit der Glaselektrodenanordnung ein zusätzliches Nullinstrument von $10^{-8}$ bis $10^{-9}$ A, also z. B. ein Spiegelgalvanometer einschaltet und dessen Ausschläge auf 0 kompensiert.

Das Arbeiten bei erhöhter Temperatur, wie die Durchführung von $p_H$-Bestimmungen an biologischem Material bei 37°, bringt an sich schon eine willkommene Steigerung der Meßgenauigkeit mit sich: denn der Widerstand der Jenaer Glaselektrode sinkt durch Erhöhen der Temperatur

von 20° auf 45° ungefähr auf den zehnten Teil ab. Allerdings wächst dabei der chemische Angriff auf das Glas etwa in gleichem Maße.

Die Jenaer Glaselektrode arbeitet auch in Verbindung mit Röhrenvoltmetern zuverlässig und bietet selbst in diesem Falle einen wesentlichen Vorteil: infolge ihres geringen Widerstandes werden die bisher so gefürchteten Isolationsschwierigkeiten auf ein Minimum herabgesetzt, so daß schon sehr einfache Röhrenvoltmeter ohne Spezialröhren einwandfreie Messungen auszuführen gestatten.

Die Wirkungsweise der $p_H$-Messung mit der Glaselektrode beruht bekanntlich darauf, daß sich zwischen zwei durch die Glasmembran getrennten Medien eine Potentialdifferenz ausbildet, deren Größe gesetzmäßig von der beiderseits der Membran bestehenden $p_H$-Differenz abhängt. Man kann also durch Spannungsmessungen $p_H$-Unterschiede und $p_H$-Änderungen bestimmen.

Die Jenaer Glaselektrode zeigt im $p_H$-Gebiet von 1 bis 10 nahezu reine Wasserstoffunktion im Sinne der Nernst'schen Formel. Eine $p_H$-Änderung um eine Einheit verursacht also bei 20° eine Potentialänderung von ungefähr 58 mV. Trägt man den $p_H$-Wert in Abhängigkeit vom Membranpotential auf, so erhält man eine Eichkurve, die bis $p_H = 10$ linear mit einer Neigung von $\frac{\Delta E}{\Delta p_H} \sim 58$ (E in Millivolt) bei 20° verläuft.

$p_H$-Werte zwischen 1 und 10 werden in den meisten Fällen durch Vergleich mit Pufferlösungen bekannten $p_H$-Wertes bestimmt, was den großen Vorteil der Unabhängigkeit vom Asymmetrie-Potential bietet. Dieses Verfahren ist bei Glaselektroden mit Bezugslösung oder mit Metallbelag in gleicher Weise anwendbar.

Abweichungen von dem mit der Theorie der Wasserstoffelektrode übereinstimmenden Verhalten treten bei allen Glaselektroden oberhalb von $p_H = 10$ auf. Die Potentialdifferenz je $p_H$-Einheit $\frac{\Delta E}{\Delta p_H}$ wird mit wachsendem $p_H$-Wert kleiner. Diese bekannte Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß im alkalischen Gebiet neben den in verschwindend geringer Menge vorhandenen Wasserstoffionen auch andere, und zwar besonders Natriumionen wirksam werden, so daß Mischpotentiale auftreten. Diese sogenannten „Alkali-" oder „Salzfehler" sind reproduzierbar. Daher können die Abweichungen des Membran- vom Wasserstoffpotential durch Eichung mit Puffern bekannten $p_H$-Wertes und bekannter Fremdionenkonzentration ermittelt werden.

Ferner wird der nach der Theorie der Wasserstoffelektrode zu erwartende Wert für $\frac{\Delta E}{\Delta p_H}$ nicht ganz erreicht, wenn die Elektrodenmembran eine gewisse Dicke über- oder eine gewisse Größe über- oder unterschreitet. Auch in diesem Falle ist eine Eichung der Elektrode erforderlich.

Wird höchste Meßgenauigkeit angestrebt, so ist zu bedenken, daß jede Glaselektrode unabhängig von ihrer Form und dem verwendeten Spezialglas dann die sichersten Ergebnisse liefert, wenn die $p_H$-Werte der untersuchten Lösungen in engen Grenzen schwanken. Nach den bisherigen Beobachtungen verursachen jedoch die durch beliebigen und raschen Wechsel des $p_H$-Wertes im Gebiet von 1 bis 10 bedingten Nachwirkungserscheinungen Fehler unterhalb 0,1 $p_H$.

Jenaer Glaselektroden zum Arbeiten mit Bezugslösung werden in Kölbchen-, Stab- und Nadelform hergestellt (Fig. 1 bis 3). Sie sind für alle $p_H$-Messungen einschließlich $p_H$-Registrierung und für potentiometrische Titration geeignet.

Zur Ableitung des Potentials der zu untersuchenden Lösung wird fast ausschließlich die gesättigte Kalomelelektrode benutzt. Das Elektrodenpotential kann durch Kalomel-, Chlorsilber- oder andere Bezugselektroden abgeleitet werden. Die Glaselektroden besitzen gute Potentialkonstanz. Folgende Arbeitsweise hat sich besonders bewährt: Zur Glaselektrodenfüllung verwendet man einen Natriumionen enthaltenden Puffer vom $p_H$-Wert 4 bis 7, zur Potentialableitung eine Meßelektrode wie die Chinhydron- oder eine Oxydelektrode. Auf diese Weise ist der Angriff der Elektrodenfüllung auf das Membranmaterial sehr

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

gering und ohne Einfluß auf das Glaselektrodenpotential, da die Meßelektrode die während längerer Zeiträume unvermeidlichen kleinen $p_H$-Änderungen der Elektrodenfüllung durch entsprechende Potentialänderungen kompensiert. Das Arbeiten bei erhöhter Temperatur ist erlaubt. Es wird jedoch auf die bereits aus der Literatur bekannte Tatsache hingewiesen, daß die Wirksamkeit der Glaselektrode bei 60° bis 70° C irreversibel verlorengehen kann.

Die Jenaer Glaselektroden mit Metallbelag werden in der Haber'schen Kölbchenform mit abgestützter Membran (Fig. 4) und in Nadelform geliefert. Sie werden zur $p_H$-Messung und ganz besonders zur potentiometrischen Titration verwendet. Die Membran der Kölbchenelektrode ist mit einem elastischen Stützkörper bestimmter, dem Glas angepaßter Eigenschaften fest verbunden, so daß sie eine gute mechanische Widerstandsfähigkeit besitzt.

Die Glaselektroden mit Metallbelag werden als abgeschlossene Systeme geliefert. Durch die Art der Potentialableitung wird das Arbeiten ganz wesentlich vereinfacht. Die Polklemme der Elektrode wird mit dem einen Pol der Kompensationseinrichtung verbunden und das Potential der zu untersuchenden Lösung wie üblich, also z. B. mit Hilfe einer Kalomelelektrode, zum zweiten Pol des Kompensationsgerätes abgeleitet.

Da das Potential der Glaselektrode mit Metallbelag zeitliche Veränderungen erfahren kann, empfiehlt es sich, regelmäßig vor Beginn des Arbeitens eine Eichung in Standardpufferlösungen vorzunehmen.

In dieser Ausführung ist die Jenaer Glaselektrode für den Gebrauch bei Zimmertemperatur bestimmt. Schroffe Temperatursprünge sind nach Möglichkeit zu vermeiden. Keinesfalls sollte eine Arbeitstemperatur von 40° überschritten werden.

## Literatur über $p_H$-Messung und über Glaselektroden.

L. Michaelis, Praktikum der physikalischen Chemie, insbesondere der Kolloidchemie (Berlin 1930).
H. Jörgensen, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration ($p_H$). [Wiss. Forschungsberichte naturwiss. Reihe Bd. 34] (Dresden und Leipzig 1935).
W. Kordatzki, Taschenbuch der praktischen $p_H$-Messung (München 1935).
K. Schwabe, Z. Elektrochem. **41**, 681 (1935).

## Diskussionsbemerkungen:

Bennewitz (Jena): Gibt es schon eine befriedigende Theorie der Glaselektrode, insbesondere der metallbelegten?

Kratz (Jena): Die bisher veröffentlichten theoretischen Anschauungen lassen sich durch folgende Stichworte charakterisieren: Adsorption, Austauschadsorption, Existenz einer thermodynamisch bedingten Ausgleichstendenz, selektive Membrandurchlässigkeit.

Durch unsere eigenen Arbeiten auf dem Elektrodengebiet und durch das, was wir auf Grund der Angriffsmessungen an Gläsern über die Vorgänge an der Phasengrenze Glas/wässerige Lösung wissen, glauben wir in absehbarer Zeit auch in theoretischer Hinsicht klarer zu sehen.

Wulff (München): Es wurden Elektroden auch in Nadelform erwähnt. Solche werden ja häufig subkutan und intravasal insbesondere von Medizinern verwendet. Diese, aber auch die gewöhnlichen Elektrodenformen werden vielfach in strömenden Systemen benutzt. Nun ist bekannt, daß Glaselektroden in strömenden Systemen Potentialverschiebungen erleiden. Wie verhält sich darin nun Jhr neues Glas? Dabei ist zu beachten, daß die Reproduzierbarkeit solcher Strömungseffekte natürlich durch die Eindeutigkeit der Strömungsbedingungen bestimmt wird.

Kratz (Jena): Es ist uns selbst bekannt, daß in strömenden Flüssigkeiten Schwankungen nach beiden Seiten desjenigen Wertes auftreten können, der in der ruhenden Flüssigkeit beobachtet wird. Eine einseitige Potentialverschiebung um größere Beträge wurde jedoch bis jetzt nicht festgestellt.

Prausnitz (Jena): Wird die Glaselektrode durch höhere Temperatur, z. B. 70°, irreversibel verdorben?

Kratz (Jena): Diese Tatsache ist aus der Literatur mehrfach bekannt, aber sie ist nicht begründet worden. Wir glauben, daß es sich in den erwähnten Fällen um Elektroden handelt, die durch den längeren Angriff der heißen Lösungen soweit korrodiert sind, daß sie nicht mehr auf $H^+$-Ionen reversibel ansprechen.

Ehrhardt (Bitterfeld): Es wird darauf hingewiesen, daß die Messung von $p_H$-Werten mittels Glaselektroden nur dann zu einwandfreien Resultaten führt, wenn die Messung ohne nennenswerten Stromentzug bzw. Strombelastung erfolgt. Diese Forderung ist erfüllt, wenn man mit Röhrenvoltmetern arbeitet, deren Gitterstrom durch Einstellung einer geeigneten Vorspannung auf ein Minimum reduziert wird. Auch Spiegelgalvanometer sind brauchbar. Meßinstrumente mit höherem Stromverbrauch führen zu Polarisationserscheinungen, die oft nur schwierig zu beseitigen sind. Diese Verhältnisse spielen insbesondere bei Titrationen, die mit Glaselektroden ausgeführt werden, eine ausschlaggebende Rolle.

Kratz (Jena): Dieser Einwand richtet sich grundsätzlich gegen die Zweckmäßigkeit der niederohmigen Glaselektrode, deren Brauchbarkeit und zuverlässiges Arbeiten in Verbindung mit einfachen Kompensationsgeräten nach mehreren Veröffentlichungen ohne Zweifel erwiesen ist. Ich darf erwähnen, daß das Ergebnis meiner Versuche über die Polarisierbarkeit niederohmiger Glaselektroden von mehreren anderen Stellen bestätigt wurde.

Im Gegensatz zur Glaselektrode mit Bezugslösung kann die metallbelegte Glaselektrode aus naheliegenden Gründen leichter polarisiert werden. Nach unseren Erfahrungen lassen sich jedoch Titrationen und Differenzmessungen auch mit diesem System und einfachen Kompensationsgeräten ausführen.

# Dispersionsfilter nach Christiansen zur Herstellung von lichtstarken und trennscharfen Monochromatoren.

*Von W. Geffcken.* (Eingegangen im Oktober 1938)

(Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena.)

Zur Abtrennung gewisser Wellenlängenbereiche aus der Strahlung einer Lichtquelle gibt es bekanntlich zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten:

1. Man verwendet Lichtfilter, welche durch echte Absorption einen Teil des Lichtes bevorzugt schwächen,

2. man benutzt sogen. „Monochromatoren", die durch verschieden starke Brechung der einzelnen Farben (Dispersion) eine Filterung durch Ausblenden unerwünschter Wellenlängenbereiche ermöglichen.

Das erste Verfahren hat den Vorteil größter Einfachheit und Billigkeit. Die Wirksamkeit der Filter ist ferner praktisch unabhängig vom Verlauf des Strahlenganges. Leider ist es jedoch in den meisten Fällen nicht möglich, Filter oder Filterkombinationen herzustellen, welche einen sehr schmalen Wellenlängenbereich genügend scharf abtrennen, ohne die Durchlässigkeit gleichzeitig stark zu vermindern.

Für solche Zwecke muß dann der zweite Weg gewählt und ein Monochromator verwendet werden, welcher eine sehr vollkommene und scharfe Trennung erreichen läßt, aber, sofern es sich um einen Prismenmonochromator handelt, alle Nachteile eines komplizierten mechanischen Apparates besitzt, nämlich

1. großes Gewicht und großer Platzbedarf,

2. Notwendigkeit einer sorgfältigen Justierung,

3. Empfindlichkeit gegen Laboratoriums- oder Betriebsdämpfe,

4. mechanische Empfindlichkeit,

5. sehr hoher Preis, besonders, falls hohe Lichtstärke notwendig ist.

Es gibt indes eine Art von Monochromatoren, welche zuerst von Christiansen[1]) angegeben wurden, welche diese Nachteile in weit geringerem Maß besitzen. Fig. 1 zeigt die grundsätzliche Anordnung. Eine Lichtquelle wird mittels Kondensor auf die Eintrittsblende $Bl_1$ abgebildet, das Lichtbüschel wird durch die Linse $L_1$ parallel gerichtet, durchläuft die Filterküvette D und wird durch eine zweite Linse $L_2$ gesammelt und auf der Austrittsblende $Bl_2$ abgebildet[2]).

Denkt man sich die Filterküvette entfernt, dann wird, falls das Bild der Blendenöffnung von $Bl_1$ genau in die Öffnung von $Bl_2$ hineinpaßt, alles Licht durch diese Blende hindurchtreten können. Bei Einsetzen der Filterküvette wird die Abbildung von $Bl_1$ auf $Bl_2$ gestört, es tritt eine für die verschiedenen Wellenlängen verschieden starke diffuse Verbreiterung des Blendenbildes ein, ein Teil des Lichtes fällt also nicht mehr genau auf die Öffnung von $Bl_2$ und wird infolgedessen ausgeblendet.

Die Filterküvette besteht aus einem planparallelen Glasgefäß, in dem sich Glaspulver und eine geeignete Flüssigkeit befinden. Flüssigkeit und Glaspulver sind so ausgewählt, daß beide das gleiche Lichtbrechungsvermögen für eine und nur eine gewisse Wellenlänge $\lambda_0$ besitzen. Dies ist dann möglich, wenn die Dispersionskurven von Flüssigkeit und Glaspulver sich schneiden. Fig. 2 zeigt solche Dispersionskurven für Glas und Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen. Abszisse ist die Wellenlänge, Ordinate der zugehörige Brechungsindex. Die für Glas geltende, nur schwach geneigte Kurve ist weitgehend temperaturunabhängig. Die Kurven der Flüssigkeit werden bei steigender Temperatur nach unten hin parallel verschoben. Die erwähnte Wellenlänge $\lambda_0$ wird durch die Schnittpunkte (durch Kreise angedeutet) der Kurven von Flüssigkeit und Glas bedingt, ist also offenbar für die angewandte Flüssigkeit stark temperaturabhängig (vgl. Fig. 3).

Denkt man sich als Lichtquelle in Fig. 1 (Tafel I) einen monochromatischen Strahler der Wellenlänge $\lambda_0$, so verhält sich für dieses Licht die Küvette wie eine homogene planparallele Platte, d. h. sie hat keinerlei Einfluß auf den Strahlengang, und die durch die Blende $Bl_2$ austretende Lichtmenge behält unverändert ihren maximalen Wert. Geht man nun zu Licht einer anderen Wellenlänge $\lambda$ über, so verliert sich der homogene Charakter der Küvettenfüllung allmählich. Das durch die Küvette gehende parallele Lichtbüschel erfährt dementsprechend an den Korngrenzen zwischen Glaspulver und Flüssigkeit mehr oder weniger große Ablenkungen. Die Abbildung auf $Bl_2$ wird, wie erwähnt, diffus verbreitert, und zwar um so mehr, je größer der Brechungsunterschied $\Delta n$ zwischen Glas und Flüssigkeit wird und damit, nach Fig. 2, je weiter wir uns von $\lambda_0$ entfernen.

[1]) Literatur siehe am Schluß der Arbeit.
[2]) Bezüglich $L_3$ und A vgl. S. 59.

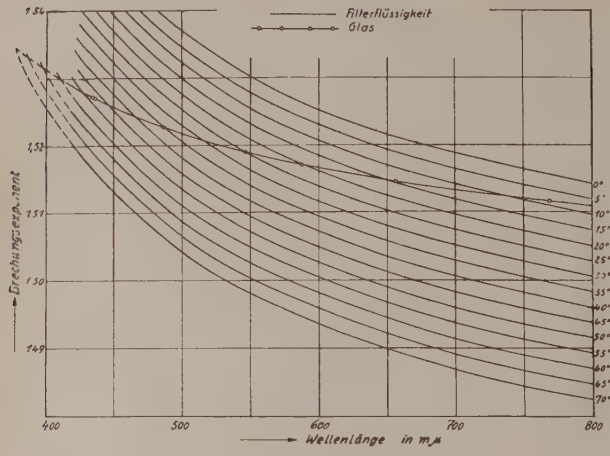



Fig. 2. Dispersion von Glas und Filterflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

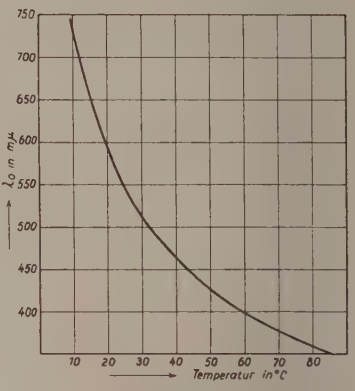



Fig. 3. Wellenlänge $\lambda_0$ des Filterlichts maximaler Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur.

Man kann das recht instruktiv zeigen, wenn man in einer Anordnung, entsprechend Fig. 1, die Blende $Bl_2$ durch einen Schirm ersetzt und ein Filter benutzt, dessen $\lambda_0$-Wert im Violetten liegt. Dann sieht man in der Mitte einen hellen violetten Kern, der aus Strahlung der Wellenlänge $\lambda_0$ besteht. Die Farbenfolge der weiter außen liegenden Farben kann man schön verfolgen. Sie verläuft über grün und gelb nach orange und rot bis dunkelrot. Der gleichzeitige analoge Verlauf über violett nach u.-v. ist für das Auge nicht erkennbar. Das auftretende Farbbild kann man sich so entstanden denken, daß jede einzelne Farbe ihre bestimmte Helligkeitsverteilung auf dem Schirm besitzt, und daß sich alle überlagern. Verwendet man monochromatische Lichtquellen, z.B. eine Hg-Lampe mit geeigneten Lichtfiltern, so kann man die Helligkeitsverteilung photographieren. Die Photos von Fig. 4 (Tafel I) wurden erhalten, indem man als $L_2$ das Objektiv einer Kamera benutzte und $Bl_2$ durch die photographische Platte ersetzte. Die feine Punktblende $Bl_1$ wurde mit grünem (0,546 $\mu$) Hg-Licht gleichmäßig beleuchtet (Lichtfilter OG 1 1 mm + BG 11 20 mm)[3]). Das Dispersionsfilter befand sich in einem Thermostaten, der eine Temperaturkonstanz von einigen Hundertstel Grad gewährleistete. Die Filtertemperaturen bei den einzelnen Aufnahmen waren 18,05°, 22,8°, 25,4°, 28,1°, 32,0° und 38,9°. Eine derartige Temperaturänderung bei konstanter Wellenlänge hat die gleiche Wirkung wie eine Änderung der Wellenlänge bei konstanter Temperatur[4]), ist aber experimentell leichter durchzuführen. Da für die Filterwirkung die Änderung der Streukurve mit der Wellenlänge bei konstanter Temperatur maßgebend ist, so sind in Fig. 4 (Tafel I) außer den gemessenen Filtertemperaturen auch die berechneten Wellenlängen eingetragen. Man sieht, wie der Bildpunkt sich nach außen diffus verbreitert, und zwar um so mehr, je weiter wir uns von $\lambda_0$ (= 0,562 $\mu$) entfernen. Fig. 5 (Tafel I) gibt schematische Photometerkurven der (offenbar bis auf eine gewisse körnige Struktur kreissymmetrischen) Helligkeitsverteilung für verschiedene Wellenlängen. Die Angabe $\Delta n = 1$, 2 und 4 für die einzelnen Kurven bedeutet, daß die zugehörige Differenz des Brechungsindex von Glas und Flüssigkeit 1, 2 und 4 willkürliche Einheiten ausmacht. $\Delta n$ ist also (vgl. Fig. 2) ein Maß für den Wellenlängenabstand von $\lambda_0$. Der Abstand vom Zentrum ist mit $\vartheta$ bezeichnet und in willkürlichen Einheiten aufgetragen. Die Photometerkurven gelten für konstante Helligkeit der Punktblende bei allen 3 Wellenlängen. Man sieht, wie bei der Kurve mit kleinstem $\Delta n$ für $\vartheta = 0$ sehr hohe Helligkeitswerte erreicht werden, wie sich aber bei größeren $\vartheta$-Werten die Kurven schneiden, so daß noch weiter außen die Farben mit größerem $\Delta n$ vorherrschen. Dies ist leicht aus dem Grundsatz verständlich, daß wegen Mangels echter Absorption die gesamte Lichtmenge auf dem Schirm, von der Stärke der Streuung unabhängig, einen konstanten Wert behalten muß.

Es ist jetzt leicht einzusehen, daß, wenn wir an die Stelle des Schirmes eine Blende bestimmter Größe bringen, von den einzelnen Wellenlängen ein Anteil von der Blende zurückgehalten wird, der um so größer ist, je stärker die Streukurve ver-

[3]) Vgl. Druckschrift 4703 des Jenaer Glaswerkes Schott und Gen.

[4]) Vgl. S. 55.

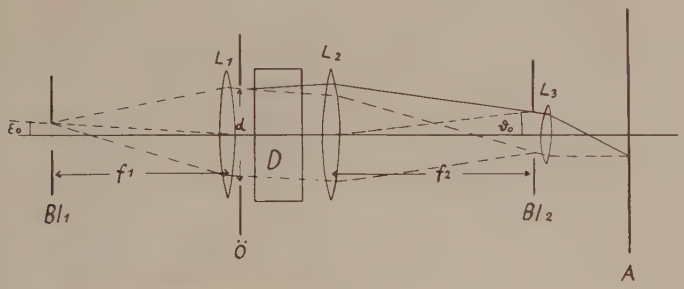



Fig. 1.
Strahlengang in einer Dispersionsfilteranordnung.
D = Dispersionsfilterküvette,
$Bl_1$ = Eintrittsblende,
$Bl_2$ = Austrittsblende,
$L_1$ und $L_2$ = Linsen zur Abbildung von $Bl_1$ auf $Bl_2$,
Ö = Öffnungsblende,
$L_3$ = Linse zur Abbildung von D auf Auffangschirm *A*,
$\varepsilon_0$ und $\vartheta_0$ sind Winkelgrößen.

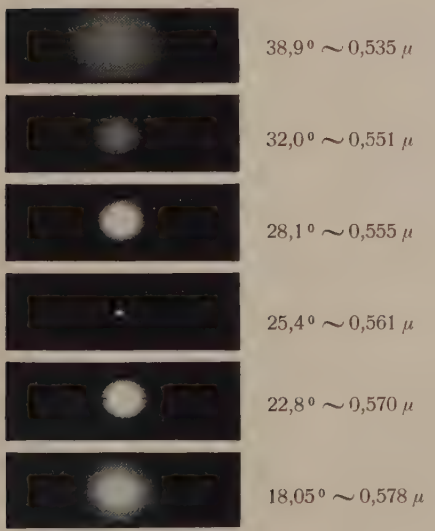



Fig. 4. Abbildung eines monochromatischen Lichtpunktes bei Zwischenschaltung eines Dispersionsfilters verschiedener Temperatur.

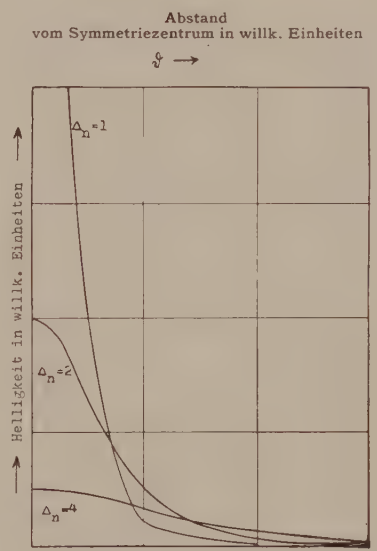



Fig. 5. Photometerkurven der Streubilder eines Lichtpunktes für verschiedene Wellenlängen.

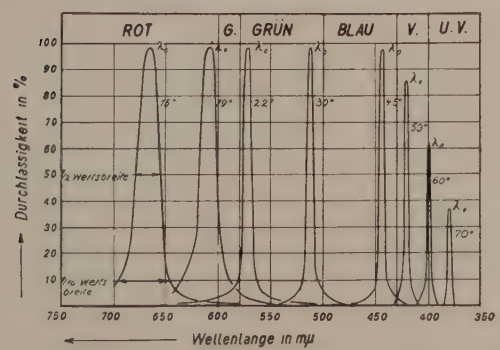



Fig. 6. Durchlässigkeitskurven eines Jenaer Dispersionsfilters bei verschiedenen Filtertemperaturen.

Fig. 8. Interferenzerscheinungen in der Streukurve eines Dispersionsfilters.

breitert ist, je flacher also die Kurve verläuft. Der durch die Blende hindurchtretende Lichtanteil erreicht bei $\lambda_0$ den Maximalwert 1 und sinkt zu beiden Seiten ab.

Wenn man annimmt, daß die Helligkeitsverteilung für die einzelnen Wellenlängen, wie sie auf Fig. 5 dargestellt ist, bekannt ist — und zwar soll sie mit $W_\lambda(\vartheta)$ bezeichnet sein, wo $\vartheta$ den Abstand vom Mittelpunkt bedeutet —, so ist der gesamte auf die Blenden öffnung fallende und damit aus dem Monochromator austretende Lichtanteil $q_\lambda$ offenbar nichts anderes als das Integral

$$q_\lambda = \int_0^{\vartheta_0} W_\lambda(\vartheta)\, 2\pi\vartheta\, d\vartheta \quad [5]), \qquad (1)$$

wo $\vartheta_0$ den Blendenradius[6]) bezeichnet. Fig. 6 zeigt die Änderung von $q_\lambda$ mit $\lambda$ auf Grund spektrophotometrischer Ausmessungen des durch die Blende $Bl_2$ durchgelassenen Lichtes bei Verwendung weißen Lichtes für verschiedene Filtertemperaturen. Diese Kurven gelten offenbar [vgl. Gl. (1)] nur für einen ganz bestimmten $\vartheta_0$-Wert der Austrittsblende (= etwa 0,005 für die Kurven der Figur). Für größeres $\vartheta_0$ werden die Kurven weniger selektiv. Bemerkenswert ist, daß mit abnehmender Wellenlänge der ausgefilterte Wellenlängenbereich immer schmäler wird und daß der Verlauf der einzelnen Kurven (auf der Figur schlecht erkenntlich) nicht ganz symmetrisch ist. Beide Erscheinungen lassen sich zwanglos deuten, wenn man annimmt, daß bei konstantem $\vartheta_0$ die Durchlässigkeit nur von dem Brechungsunterschied $\Delta n$ zwischen Glas und Flüssigkeit abhängt.

Berechnet man also aus Fig. 2 die zu den einzelnen Wellenlängen in Fig. 6 gehörenden $\Delta n$-Werte und trägt $q$ gegen $\Delta n$ auf, so erhält man tatsächlich symmetrische und für verschiedene Temperaturen gleich verlaufende Kurven. Durch die Wahl der Abszisse $\Delta n$ statt der Wellenlänge sind also die zwar praktisch wichtigen, aber theoretisch nicht weiter interessierenden Einflüsse des Dispersionsverlaufes von Glas und Flüssigkeit auf die Kurvenform eliminiert. Man kann noch weiter gehen und versuchen, rein theoretisch einen quantitativen Ausdruck für die Helligkeitsverteilung und damit für $q$ als Funktion von $\Delta n$ abzuleiten.

Ich ging zu diesem Zweck von der Vorstellung aus, daß das Streuvermögen einer einzelnen Körnerfläche[7]) aus statistischen Gründen weitgehend dem einer in die Flüssigkeit eingebetteten Halbkugel gleichen muß. Der in der ersten Körnerfläche gestreute Strahl wird in der zweiten weiter gestreut usw. Die mathematische Ableitung dieser fortgesetzten Streuung ist recht schwierig und nur durch ein zufällig mögliches einfaches Näherungsverfahren gelungen. Die Endformel, welche für eine punktförmige Lichtquelle[8]) gilt, lautet

$$W_\lambda(\vartheta) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{1}{K\,\Delta n}\right)^2 \cdot \frac{1}{\left[1+\left(\frac{\vartheta}{K\,\Delta n}\right)^2\right]^2} \qquad (2)$$

$\vartheta$ bedeutet wieder den Abstand vom Zentrum in absolutem ($360^0 = 2\pi$) Winkelmaß, $\Delta n$ den Brechungsunterschied (diesmal aber ohne willkürlichen Faktor). Für die Konstante $K$ ist der Wert

$$K \sim \left(2{,}2\,\frac{l}{a}\right)^{0{,}794} \quad [9])\,[10]) \qquad (3)$$

einzusetzen, wo $l$ die Dicke der Küvette, $a$ den mittleren Korndurchmesser, $\frac{l}{a}$ also eine bezogene Schichtdicke bedeutet. Man sieht, daß in Gl. (2) außer der unabhängigen Variablen $\vartheta$ nur der Ausdruck $K\Delta n$[11]), aber keinerlei empirische Konstanten ungeklärter Bedeutung eingehen.

In Fig. 7 ist der nach (2) berechnete Verlauf mit Messungen verglichen. Die eingezeichneten Meßpunkte sind aus der Photometrierung von Aufnahmen ähnlich denen der Fig. 4 für einen bestimmten Wert von $\Delta n$ (= 0,0032), d. h. mit Licht einer von $\lambda_0$ abweichenden Wellenlänge gewonnen[12]). Die verschiedenen Zeichen geben die

[5]) $2\pi\vartheta\, d\vartheta$ ist die Fläche des Kreisringes zwischen $\vartheta$ und $\vartheta + d\vartheta$, auf dem $W_\lambda$ den konstanten Wert $W_\lambda(\vartheta)$ besitzt.

[6]) In Winkelmaß, vgl. Fig. 1.

[7]) Betrachtet man eine einzelne Lage von Körnern in der Mitte des Filters, wo also keinerlei Ausrichtung der Körner durch Andrücken an eine plane Wand zu berücksichtigen ist, so ist als Körnerfläche die Vorderseite einer solchen Körnerlage, d. h. derjenige Anteil ihrer Oberfläche, der von einem parallelen Lichtbüschel unmittelbar, nicht erst durch die Körner hindurch getroffen wird, zu betrachten.

[8]) Für eine Blende $Bl_1$ von endlicher Größe, z. B. für eine Kreisfläche oder einen langen Spalt, kann man die entsprechende Helligkeitsverteilung durch geeignete Integration von (2) erhalten.

[9]) $0{,}794 = \frac{1}{2}\frac{\log 3}{\log 2}$. In der Zahl 2,2 steckt ein abgeschätzter Packungsfaktor für die Glaskörner.

[10]) Eine Vervierfachung von $\frac{l}{a}$ gibt eine Verdreifachung von $K$.

[11]) Man sieht also, daß zwei Filter dieselbe Streuwirkung besitzen sollten, wenn sie für jede Wellenlänge jeweils den gleichen $K\Delta n$-Wert besitzen. Das bedeutet aber, daß sich ein zu kleiner $\Delta n$-Wert für eine bestimmte Kombination Glas—Flüssigkeit, z. B. durch eine Erhöhung der Schichtdicke $l$ und damit Vergrößerung von $K$, ausgleichen läßt, und umgekehrt.

[12]) Genauere Angaben, soweit sie nicht auf dem Bild bereits zu finden sind, werden a. a. O. gebracht werden.

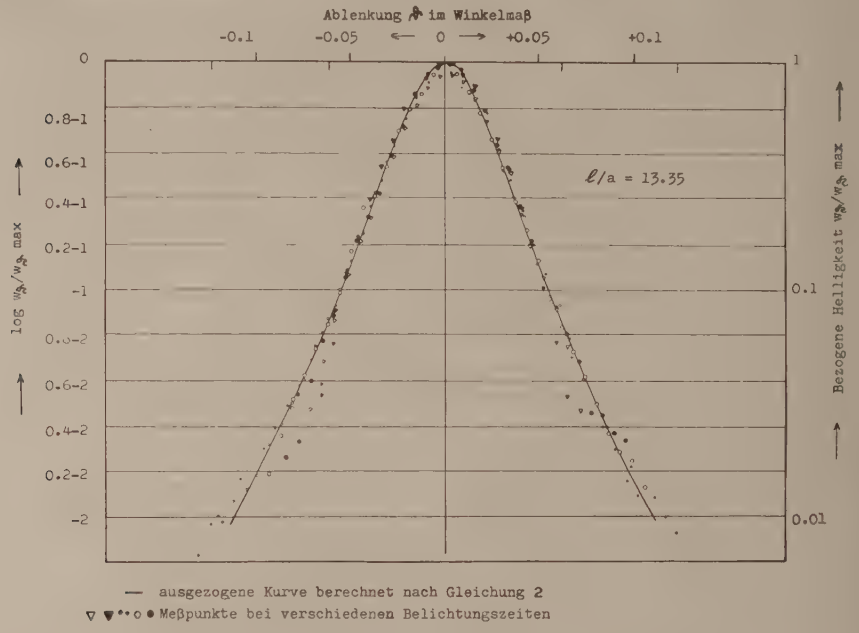



Fig. 7. Streukurve für ein Dispersionsfilter bei $\Delta_n = 0{,}0032$.

Reproduzierbarkeit bei verschiedenen Belichtungszeiten an. Die ausgezogene Kurve ist unter Benutzung eines den Meßpunkten angepaßten $K$-Wertes von 11,6 berechnet. Der Kurvenverlauf stimmt offensichtlich vorzüglich mit den Messungen überein. Besonders erfreulich ist, daß auch der für das betr. Filter nach (3) berechnete $K$-Wert mit 14,5 dem experimentellen nahezu gleich ist.

Aus Formel (2) erkennt man, daß die Wirksamkeit von Filtern verschiedener Korngröße gleich sein sollte, wenn die bezogene Schichtdicke $\frac{l}{a}$ gleich ist. Man könnte also versuchen, unter Verwendung genügend kleiner Korngrößen sehr dünne Filter herzustellen, was im Interesse einer raschen Temperierung der Filter wertvoll wäre. Aber abgesehen von gewissen technischen Schwierigkeiten, die bei Verminderung der Korngröße auftreten, muß man feststellen, daß unterhalb einer gewissen Korngröße Gl. (2) zu versagen beginnt. Die Filterwirkung wird, wie schon Christiansen festgestellt hat, wesentlich schlechter, als berechnet. Als Grund kommen nur Interferenzerscheinungen in Betracht, welche etwa denen entsprechen sollten, welche beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Flüssigkeiten entstehen. Es gelang tatsächlich, wie Fig. 8 zeigt, derartige Interferenzen aufzufinden. Je nach der Form der angewendeten Blende tritt entweder ein dunkler Ring[13]) oder ein Streifen neben dem hellen Mittelpunkt bzw. -streifen auf. Diese Interferenzerscheinungen, deren quantitative theoretische Behandlung äußerst schwierig sein wird, bewirken, daß die Streuwirkung geringer wird, als es die geometrische Optik voraussagt. Aus diesem Grunde ist es zwecklos, mit der Korngröße zu weit herunterzugehen. Als Abschluß dieser kurzen Übersicht über die Theorie des Dispersionsfilters diene eine Betrachtung über den zweckmäßigsten praktischen Aufbau von Dispersionsfiltermonochromatoren, welcher je nach der Verwendungsart etwas verschieden sein wird.

Wir haben bezüglich der Verwendung in zwei Gruppen zu trennen.

In der ersten Gruppe kommt es darauf an, möglichst viel Licht eines bestimmten Wellenlängenbereiches zur Verfügung zu haben, unabhängig von der Flächenhelligkeit, d. h. davon, auf welche Fläche diese Lichtmenge

[13]) Bei einer logarithmischen Auftragung der Photometerkurve von Fig. 8 oben kann man aus dem Verlauf bei großen $\vartheta$-Werten eine Gl. (2) entsprechende „Normalkurve" konstruieren. Die Differenz zwischen experimenteller und Normalkurve gibt einen Interferenzfaktor, der außer bei $\vartheta = 0$ ein weiteres steiles Maximum bei einem Winkel besitzt, der mit der Korngröße nach der Bragg'schen Bedingung zusammenhängt.

trifft. Dies gilt etwa bei Versuchen über photochemische Umsetzungen usw.

Die zweite Gruppe erstrebt eine möglichst große und örtlich gleichmäßige Flächenhelligkeit. Als Beispiel diene etwa eine monochromatische Beleuchtung beim Mikroskopieren, eine Vorzerlegung des Lichtes beim Arbeiten mit Interferenzspektrographen, eine Beleuchtung des Gesichtsfeldes im Pulfrich'schen Photometer usw.

Im ersten Falle genügt die in Fig. 1 skizzierte Anordnung[14]) ohne $L_3$. Wie sich beweisen läßt, ist es am günstigsten, wenn die beiden Blenden im Winkelmaß etwa die gleiche Größe besitzen. Die Selektivität der Anordnung ist umgekehrt proportional dieser Winkelgröße, steigt also bei Verkleinerung der Blende. Sie kann jedoch für ein gegebenes Filter nicht beliebig gesteigert werden, da einmal die Justierung immer schwieriger wird, anderseits, von einer gewissen Blendengröße an, die bereits erwähnten Interferenzerscheinungen in den Vordergrund treten, welche praktisch zu einem Grenzwert der Selektivität für ein gegebenes Filter führen, und zwar um so früher, je kleiner die Korngröße des Glaspulvers ist. Die durch die Filteranordnung durchgehende Lichtmenge der Wellenlänge $\lambda_0$ ist proportional der Blendenfläche in Raumwinkelmaß[15]) und proportional der durchleuchteten Fläche des Filters selbst. Man wird also möglichst großflächige Filter verwenden. Bei der Wahl der Brennweiten für die Linsen $L_1$ und $L_2$ muß beachtet werden, daß, je kleiner sie gewählt werden, um so höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Justierung und, wegen der Erhöhung des Öffnungsverhältnisses[16]) bei gleichbleibender Filtergröße, an das Abbildungsvermögen der Linsen zu stellen sind[17]). Wo der Raumbedarf störend empfunden wird, läßt sich natürlich auch unter Zuhilfenahme von Konkavlinsen wie bei Teleobjektiven der Strahlengang verkürzen.

[14]) Es läßt sich beweisen, daß die zwei Linsen durch eine einzige ersetzt werden können, ohne daß die Leistung verschlechtert wird, wenn man nur das Filter sehr nahe an die Linsen heranbringt.

[15]) Raumwinkelmaß = Blendenfläche in mm² dividiert durch das Quadrat des Abstandes Blende—Linse.

[16]) Eine Erhöhung des Öffnungsverhältnisses an sich, also ohne Erhöhung des Linsendurchmessers, ergibt für die durchgehende Lichtmenge keinen Gewinn.

[17]) Falls das Filter nur für einen Wellenlängenbereich benutzt werden sollte, könnten chromatisch unkorrigierte Linsen verwendet werden. Jedoch ist wegen der Schwierigkeit einer einwandfreien Justierung sehr zu Achromaten zu raten, falls man nicht sogar hochkorrigierte Linsensysteme verwenden will.

Bei Fall 2 kommt es meist darauf an, ein bestimmtes Flächenstück, es sei als Auffangfläche A bezeichnet, ganz gleichmäßig und möglichst hell zu beleuchten. Zu diesem Zweck muß, am besten unmittelbar hinter der Austrittsblende, eine weitere Linse[18]) angebracht sein[19]), wobei die Anordnung so zu wählen ist, daß die Filterküvette[20]), welche ja, da sie im parallelen Licht steht, als vollständig gleichmäßig beleuchtet anzusehen ist, auf die Auffangfläche, und zwar meist stark verkleinert, abgebildet wird.

Die Helligkeit im Maximum der Durchlässigkeit entspricht natürlich wieder der einer gleichen optischen Anordnung ohne Filter und läßt sich also nach den Gesetzen der geometrischen Optik leicht berechnen[21]). Die Selektivität der Anordnung mit $L_3$ ist gleich der ohne $L_3$ (vgl. Anm. 21 unten).

Die Flächengröße Ö des Filters spielt auch bei Fall 2 eine wichtige Rolle. Der Filterdurchmesser $d$ muß im optimalen Fall (vgl. Fußnote 21), wie sich leicht zeigen läßt, der Bedingung genügen:

$$d = a \cdot \frac{q}{2\,\vartheta_0}, \qquad (4)$$

wo $a$ den Durchmesser des Filterbildes, $q$ das Öffnungsverhältnis des Apparates und $\vartheta_0$ den Radius

[18]) $L_3$ in Fig. 1.

[19]) Handelt es sich um Beleuchtung eines Spaltes, so kann man diesen Spalt direkt als Austrittsblende benutzen und als Eintrittsblende einen zweiten Spalt wählen. Die Helligkeit dieser Anordnung ist meist sehr groß, doch muß die Justierung sehr zuverlässig sein, wenn man mit feinen Spalten arbeitet.

[20]) Also nicht mehr eine Blende.

[21]) Da jeder Punkt des Filters von einem Strahlenbüschel durchsetzt wird, das innerhalb eines Kegels liegt, dessen Öffnungswinkel der Winkelgröße der Blenden $Bl_1$ bzw. $Bl_2$ (beide sollen ja gleich sein) entspricht, so erfolgt die Beleuchtung unserer Auffangfläche A durch Strahlung innerhalb eines zweiten Kegels derart, daß der Öffnungswinkel des ersten Kegels sich zu dem des zweiten wie die Fläche des Filters zur Fläche seines Bildes verhält. Da die Flächenhelligkeit des Bildes außer von der Leuchtdichte der Lichtquelle nur von dem 2. Öffnungskegel abhängt, so muß man diesen genügend groß machen. Wie groß, dies hängt noch von der angeschlossenen Apparatur ab. Diese kann nämlich sozusagen nur einen gewissen Öffnungswinkel verarbeiten, nämlich den, der ihrer Lichtstärke entspricht. Das ist z. B. bei den gewöhnlichen Spektrographen meist unter 1:12. Eine weitere Steigerung des Öffnungskegels ist völlig zwecklos. Anderseits ist, solange dieser Wert nicht überschritten ist, die Gewähr gegeben, daß alles Licht, das überhaupt durch die Austrittsblende $Bl_2$ hindurchgehen kann, auch von dem angeschlossenen Apparat verarbeitet und, z. B. zur Schwärzung einer photographischen Platte, verwendet wird. Die Selektivität einer solchen Anordnung wird also ganz gleich wie in Fall 1 durch die Winkelgröße der Austrittsblende bedingt sein.

der Austrittsblende in Winkelmaß bedeutet. $\vartheta_0$ ist nach Fig. 1 durch Blendenhalbmesser dividiert durch Brennweite $f_1$ gegeben. Mit $q = 0{,}1$; $\vartheta_0 = 0{,}005$[22]) und $d = 10$ cm würde $a = 10$ mm betragen. Die Werte dieses Beispiels entsprechen etwa den praktisch vorkommenden und zeigen deutlich die große Leistungsfähigkeit der Dispersionsfilter.

Wünscht man bei gegebenem Filter die Selektivität zu erhöhen (was eine Verkleinerung von $\vartheta_0$ bedeutet), ohne die Flächenhelligkeit zu vermindern, so muß man nach (4) entweder eine Verkleinerung der ausgeleuchteten Fläche in Kauf nehmen oder das Filter entsprechend vergrößern. Der bequemste Weg ist natürlich, von vornherein solche Filter zu verwenden, welche schon bei nicht allzu kleiner Blendenöffnung genügend selektiv sind. Die Schott'schen Filter erfüllen in dieser Hinsicht sowohl in der bisherigen als auch in einer in Vorbereitung befindlichen handlicheren Form die Mehrzahl der praktisch vorkommenden Wünsche.

Eine in besonderen Fällen[23]) notwendige Erhöhung der Wirksamkeit läßt sich am einfachsten durch Hintereinanderschalten mehrerer Filter erreichen. Eine Verdoppelung der Filterdicke gestattet z. B., bei gleicher Selektivität den Durchmesser der Eintrittsblende um den Faktor $\sqrt{3}$, d. h. die Helligkeit um den Faktor 3 zu erhöhen. Eine Vervierfachung der Filterdicke erhöht die Helligkeit um den Faktor 9 usw.

Über die Verwendung der Christiansen-schen Monochromatoren in verschiedenen Versuchsanordnungen soll an anderer Stelle berichtet werden.

[22]) Vgl. die Bemerkung zu Fig. 6 auf Tafel 1.

[23]) z. B. wenn nur großflächige, leuchtschwache Lichtquellen (Bunsenbrenner) zur Verfügung stehen.

Schrifttum.


1. P. Christiansen, Wied. Ann. **23**, 298 (1884); **24**, 439 (1885).
2. Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden und Leipzig 1924), 383.
3. F. Weigert und H. Staude, Z. physik. Chem. Cohen-Festband **1927**, 607.
4. E. Elvegård, H. Staude und F. Weigert, Z. physik. Chem. Abt. B. **2**, 149 (1929).
5. F. Weigert und J. Shidei, Z. physik. Chem., Abt. B. **9**, 329 (1930).
6. K. v. Fragstein, Ann. Physik (5) **17**, 22 (1933).
7. E. Knudsen, Kolloid-Z. **66**, 257 (1934).
8. A. D. Mc Allister, Bull. Amer. physic. Soc. **9**, Nr. 7 (1934). Ref.: Chem. Zbl. **1935**, I, 2218; Physic. Rev. (2) **47**, 328 (1935). Ref.: Chem. Zbl. **1935**, I, 1219; Physik. Ber. **16**, 1247 (1935).
9. H. S. Denmark und W. M. Cady, J. Opt. Soc. Amer. **25**, 330 (1935).
10. G. Ahier, C. R. Acad. Sci. **202** (21), 1775 (1936). Ref.: Physik. Ber. **17**, 1924 (1936); Chem. Zbl. **1936**, II, 2174.
11. E. Berger und A. Klemm, Zeiss-Nachr. 2. Folge, Heft 2, Aug. 1936.
12. H. W. Farwell, Physic. Rev. (2) **50**, 468 (1936). Ref.: Physik. Ber. **18**, 546 (1937); Chem. Zbl. **1937**, I, 1482.
13. R. B. Barnes und G. L. Bonner, Physic. Rev. **49** (10), 732 (1936). Ref.: Physik. Ber. **17**, 1924 (1936); Chem. Zbl. **1937**, I, 2411.
14. G. Ahier, C. R. Acad. Sci. **205** (1), 37 (1937). Ref.: Physik. Ber. **18**, 2371 (1937).
15. G. Holst, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. **36**, 145 (1937).
16. K. v. Fragstein, Ann. Physik (5) **31**, 443 (1938). Ref.: Physik. Ber. **19**, 1621 (1938).
17. K. v. Fragstein und G. Kurz, Z. physik.-chem. Unterr. **51**, 62 (1938).
18. E. Wetzel, Süddtsch. Apoth.-Ztg. **77**, 497 (1937). Ref.: Chem. Zbl. **1937**, II, 2401.


## Rohrleitungen aus Glas.

*Von F. Sieper.*[1])

(Eingegangen im Oktober 1938)

(Aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen.)

Berichtet wurde über die Eigenschaften und Vorteile des Werkstoffes Glas bei der Verwendung im chemischen Apparatebau. Auf den Einfluß der Formgebung auf die Festigkeit gegen Innendruck wurde hingewiesen. Zusammenfassend wurden der Stand der Anwendung von Glas für Rohrleitungen und insbesondere die verschiedenen Kupplungen der Rohre beschrieben. Bei Schlauchverbindungen (Fig. 1) wird die Anwendungsmöglichkeit durch Verwendung der neuen gummiartigen Kunststoffe erweitert. — „Quetschverbinder" (Fig. 2) in Bakelitverschraubungen eignen sich für kleinere Rohrdurchmesser bei Unterdruck und mäßigen Überdrücken. Ein Anwendungsbeispiel wurde im Betriebe der Molekulardestillation gezeigt. Ein neuartiger „Klemmverbinder" für kleinere Rohrdurchmesser und Drücke bis 50 atü bietet durch Aufschrauben einer Metallhülse mit kegeligem Innengewinde

[1]) Der Text erscheint ausführlich in „Die Chemische Fabrik", **1938**, Heft 49/50. — Dieser Vortrag trat an die Stelle des von Dr. G. Schott angemeldeten Vortrages: „Technische Anwendung von Jenaer Glas in der chemischen Industrie".

große Sicherheit gegen unbeabsichtigtes Lockern. (Fig. 3). Zur spannungsfreien Rohrverlegung werden neuerdings nur noch die Rohrverbinder durch Einklemmen zwischen Stellschrauben gelagert. Zur Vermeidung von Biegearbeiten an Rohren von 1 bis 2 cm Durchmesser werden außer geraden Rohren nunmehr auch „Bogenrohre" geliefert, bei welchen an einem Ende ein kurzer 90°- oder 80°-Bogen angebracht ist. Im Vergleich zu eingesetzten kurzen Bogenstücken wird hierbei ein Verbinder je Krümmungsstelle eingespart. Zwecks Einbau werden die Rohre nur noch auf passende Längen zugeschnitten. Zur Erleichterung dieser Arbeit wurde ein „Widiaschneider" entwickelt, welcher sich durch besonders einfache Handhabung auszeichnet. — Neuerdings werden auch die bekannten Muffenrohre (für Abflüsse) aus Glas hergestellt. Als Vergußmassen für die Muffenverbindung kommen Asphalt, Bitumen, thermoplastische Kunststoffe und säurefeste Kitte zur Anwendung (Fig. 4).

„Flanschrohre" (Rohre mit konisch verstärkten Enden) wurden mit Erfolg für die verschiedensten Verwendungszwecke angewandt. Als Dichtungsscheiben kommen Gummi, Kunststoffe, Leder, säurefeste Asbestscheiben u. dgl. in Frage. Zur Erleichterung beim Verlegen wurden Flanschrohre mit Rillen entwickelt, in welche Ringe aus Rundgummi od. dgl. eingelegt werden und welche geringe Winkelabweichungen der einzelnen Rohre zulassen (Fig. 5). — Für Rohre über 150 mm NW wurden neuartige Kuppelungen mit Ausgleichstücken entworfen, wobei die Rohrenden

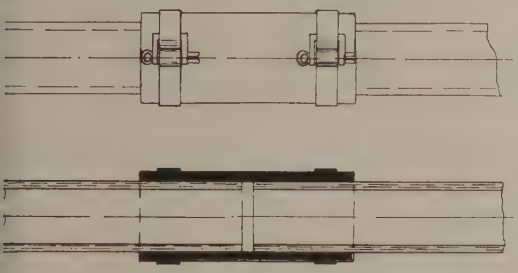


Fig. 1. Schlauchverbindung mit Schlauchbindern.

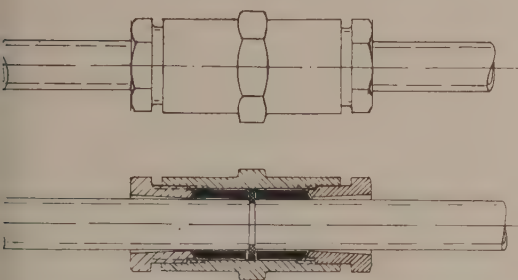


Fig. 2. Quetschverbindung mit Gummimuffen und Dichtungsscheibe.

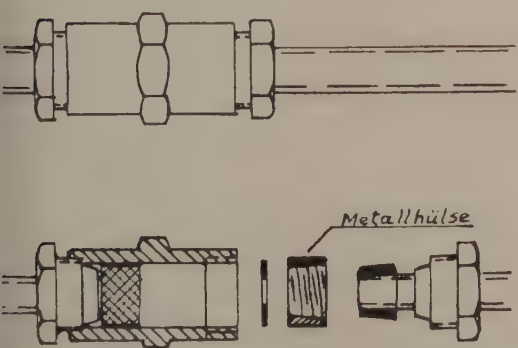



Fig. 3. Klemmverbindung. Die Gummimuffen werden durch aufgeschraubte Hülsen mit kegeligem Innengewinde fest auf das Rohr gepreßt.

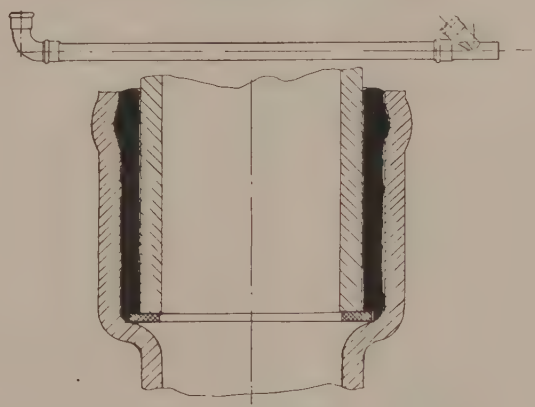


Fig. 4. Muffenrohrverbindung. Eine eingelegte Scheibe verhindert die Berührung Glas auf Glas. Der Raum zwischen Rohrende und Muffe wird vergossen.

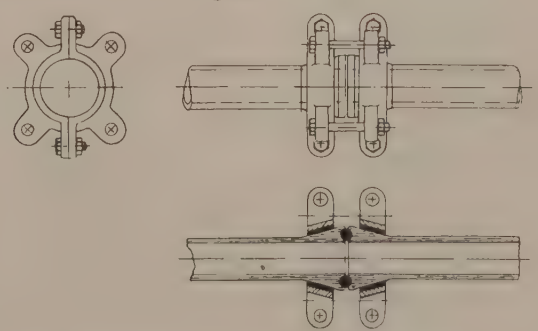


Fig. 5. Flanschrohrverbindung mit Runddichtung.

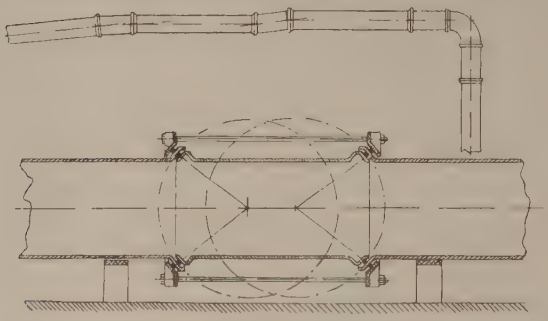


Fig. 6. Rohrverbindung mit Ausgleichsstück. Die Rohrenden sind als Kugelpfannen mit eingelegten Dichtungen ausgebildet, in welchen sich das Ausgleichsstück bewegen kann.

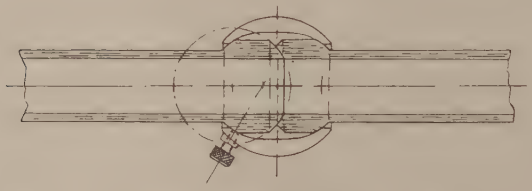


Fig. 7. Kugelschliffverbindung. Die Abdichtung erfolgt ohne Zwischenlage allein durch sphärische Schliffe. Winkelabweichungen der Rohrachsen sind möglich.

als Kugelpfannen ausgebildet sind (Fig. 6). Winkelabweichungen und Parallelverschiebungen der einzelnen Rohre zueinander werden dadurch unschädlich gemacht.

Bei dem neuartigen „Kugelschliffverbinder" sind die Rohrenden mit Kugelschliffen versehen, welche ohne Zwischenlage von Gummi od. dgl. abdichten, so daß die durchgeleitete Flüssigkeit nur mit Glas in Berührung kommt (Fig. 7). Verbunden werden beide Rohrenden durch einen einteiligen Verbinder, und der erforderliche Anpressungsdruck wird durch nur eine Schraube erzielt. Die ebenfalls kugelig ausgebildeten Auflagestellen des Verbinders sind derart angeordnet, daß sich der Anpressungsdruck völlig gleichmäßig verteilt, so daß gefährliche Kantenpressungen vermieden werden. Zunächst wurde der Verbinder bei Milchleitungen angewandt, um ein leichtes Sauberhalten ohne tägliche Demontage zu ermöglichen. Bei 32 mm NW hält der Verbinder bei Milch bis zu 10 atü vollständig dicht. — Bei Wasser empfiehlt sich ein vorheriges Einreiben der Schliff-Flächen mit Fett. Bei fettlösenden Mitteln, z. B. Benzin, konnte durch vorheriges Einreiben mit „Kapsenberg-Schmiere" eine Dichtheit bis zu 8 atü erreicht werden. Ein Anwendungsgebiet der Kuppelung ist die Verbindung größerer Apparaturen, da große Achsialdrücke im Gegensatz zu kegelförmigen Normalschliffen aufgenommen werden können. Ein Beispiel einer derartigen Anwendung wurde im Vortrage des Herrn Prof. Dieterle gezeigt.

## Die Übungen des „Schott-Kursus".[1]

(Eingegangen im Oktober 1938)

waren nicht auf die Vorführung und den Betrieb derjenigen Apparate beschränkt, über welche in den Vorträgen berichtet wurde. So seien hier die wichtigsten Apparate aufgeführt, welche im vorhergehenden Teil dieses Heftes nicht erwähnt wurden.

Auf dem Gebiet der Destillation erregte die Molekulardestillation das stärkste Interesse. Außerdem wurde die von der Firma E. Merck ausgearbeitete und dort im Betrieb befindliche Vakuum-Umlauf-Verdampfung in einem Versuchsmodell gezeigt (Fig. 1). Sie beruht auf der Zirkulation der einzudampfenden (meist wässerigen) Flüssigkeit durch ein ringförmiges System unter starkem Temperaturgefälle und unter Vakuum. Die Flüssigkeitsführung erfolgt so, daß unterhalb des Vakuumanschlusses eine Prallfläche eingebaut ist, welche die Flüssigkeit fein verteilt und damit rasch verdampft, gleichzeitig aber den Schaum zerstört.

Der Apparat nach Stadler (2) zur automatischen Erzeugung von destilliertem Wasser aus Rohwasser beruht auf der Aufhängung des aus Verdampfungskolben und Kühlsystem bestehenden Apparates an einem „Pendelhalter" oder Waagebalken, welcher in einer Fahrradnabe gelagert ist. Die Rohwasserzufuhr über ein Verteilerrohrsystem regelt sich dank der pendelnden Aufhängung so, daß grade ebensoviel Wasser in den Kolben nachläuft, als aus ihm verdampft. — Für die Herstellung von Bidestillat kann man zwei solcher Apparate übereinander anordnen, so daß in dem oberen (normalen) Apparat vorgewärmtes Rohwasser aus dem Kühlermantel des unteren zuströmt. Das Destillat tropft durch einen Trichter in den Kolben des unteren, sonst analog gebauten Apparates

[1]) Literaturübersicht am Schluß dieses Berichts.

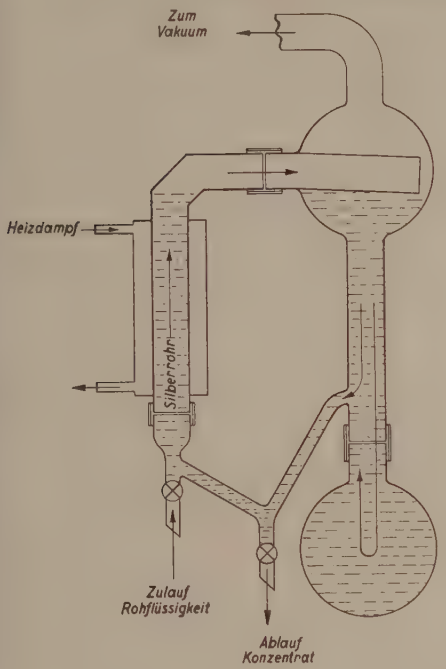



Fig. 1. Schema der Vakuum-Umlauf-Verdampfung (Merck).

und fließt als Bidestillat aus dessen Kühler ab. — Man kann auch eine Vorrats-Stutzenflasche 1 durch ein Jenaer KPG-Glasventil (2), das vom Pendelhalter aus gesteuert wird, als Speicher für destilliertes Wasser (oder für andere klare Flüssigkeiten) verwenden; die Flüssigkeit tropft in geregeltem Tempo in den Trichter 3 des beschriebenen Stadler-Apparates. Das Bidestillat läuft bei 4 in das Sammelgefäß ab (Fig. 2). — Schon mit dem einfachen normalen Stadler-Apparat kann man Leitfähigkeitswasser aus Rohwasser gewinnen, wenn man das Destillat mit gereinigter Luft durchperlt, um die $CO_2$ abzublasen. Ob demnach eine Bidestillation unter diesen Versuchsbedingungen überhaupt noch praktischen Sinn hat, müssen erst besondere Versuche ergeben, die für die Zukunft geplant sind.

An einfacheren Hilfsmitteln für die Destillier- und Fraktioniertechnik im Laboratorium wurden der sogen. „Kropfkolben“ für das rasche Abdestillieren hochsiedender Flüssigkeiten (3), das Jenaer Luftbad mit Glasmantel und das Jenaer Wasserbad (4) vorgeführt.

Von besonderem Interesse war der Makro-Apparat zum Abdestillieren von Ammoniak beim Kjeldahl-Verfahren, den J. K. Parnas soeben veröffentlicht hat (5). Es handelt sich

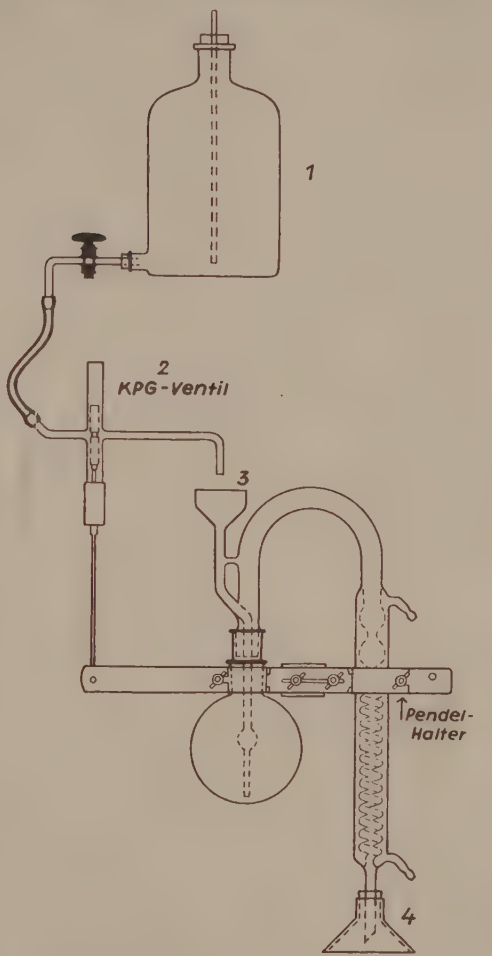



Fig. 2. Automatischer Apparat nach Stadler für bidestilliertes Wasser. 1. Vorratsflasche. 2. KPG-Ventil. 3. Zulauftrichter am Verdampfungskolben. 4. Ablauf des aq. bidest.

hierbei um eine Abwandlung des schon früher von Parnas und Wagner (6) beschriebenen Mikromodells, das sich besonders im Kreise der Biochemiker weitgehend eingeführt und stets bewährt hat. In dem Makro-Apparat finden wir den Kolben 1, der zur Wasserdampfdestillation der auf $NH_3$ zu untersuchenden Probe dient, welche man im Trichter 8 zuführt. Im Kolben 7 erfolgt die Dampferzeugung; er wird auf einem großen Radialbrenner lebhaft erhitzt. Der Dampf treibt (nach Zusatz der vorgeschriebenen Lauge durch Trichter 8) das Ammoniak durch Kühlrohr 2 über, das Kondensat fließt in den Kantkolben 9. Haben sich etwa 80 ccm Flüssigkeit hier gesam-

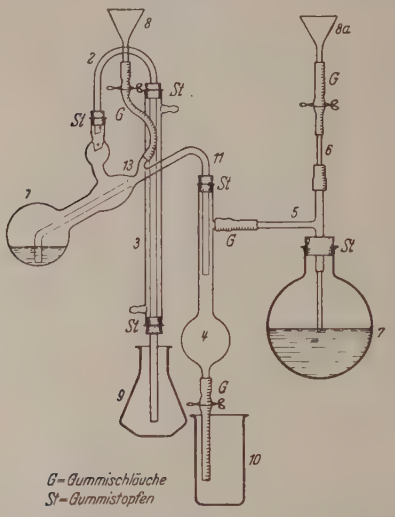



Fig. 3. Makro-Apparat nach Parnas für die Ammoniak-Bestimmung beim Kjeldahl-Verfahren.

melt, so stellt man die Heizquelle ab. Bei geschlossenen Klemmen (Peanen) bei G hebert die ausgelaugte Flüssigkeit selbsttätig von 1 über 11 nach 4 über und kann hier abgelassen werden. Dieser ganze Arbeitsgang beansprucht genau 5 Minuten.

Bedenkt man, daß beim üblichen Abdestillieren im Kjeldahlverfahren 10 bis 12 große Aggregate parallel geschaltet 1 Stunde lang laufen, damit man 12 Analysen erhält, so erkennt man den großen Vorteil des Parnas-Apparates, von dem ein einziger dasselbe leistet. Besonders bemerkenswert ist aber, daß mit diesem Verfahren das Glas selbst weitgehend geschont wird, was aus dem Vortrag 2 von Geffcken ohne weiteres erhellt.

Ein ebenso leidiges Kapitel der organischen analytischen Chemie wie das Kjeldahl-Verfahren ist dasjenige nach Carius. Aus dem Vortrag von Wurzschmitt geht hervor, daß das Grote-Verfahren in der Lage ist, dasjenige von Carius vollständig zu ersetzen und darüber hinaus auch die Methode Lunge-Berl für die Schwefelbestimmung in Pyriten u. dgl. Außer dem Wurzschmitt-Zimmermann-Apparat nach DRP. 642166 der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen, zeigte man im Betrieb das ursprüngliche Modell von Grote-Krekeler (7), die Mikro- und Halbmikromodelle nach A. Schöberl (8) und das einfache Quarzrohr ohne Filterplatte mit dem Grote'schen Absorber für die Schwefelbestimmung in anorganischen Substanzen nach Schöberl und Senf (9). Besondess verwiesen sei noch auf Schöbert's Vorschlag (8), bei Anwesenheit von Phosphor in der Untersuchungssubstanz das Schiffchen oder die Ampulle in ein kleines loses Quarzglasrohr einzuschieben, wodurch man das wertvolle Verbrennungsrohr schont. Ohne diesen Kunstgriff kann man mit Sicherheit darauf rechnen, das Verbrennungsrohr in 2 oder 3 Arbeitsgängen mit phosphorhaltigem Material unwiederbringlich zu zerstören (10).

Die Mikrosublimation wird erleichtert durch das einfache Glasfilterrohr nach A. Soltys (11) mit Glas-Einhängekühler („kaltem Finger“; Fig. 4).

Fig. 4. Mikro-Sublimationsapparat nach Soltys.

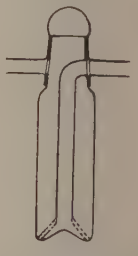


Fig. 5. Mikro-Gaswaschflasche nach Obermiller.

Eine Anzahl Gläser für die Mikrochemie waren zusammengestellt, von denen die Tüpfelplatte aus Glas (3) (12) besondere Beachtung verdient. Je nach Farbe der Reaktion schiebt man geeignet gefärbtes Papier unter. Mit zwei Platten dieser Art kann man rohe quantitative Vergleiche ausführen. Bei „Dunkelfeldbeleuchtung“ mit einer Sofittenlampe gegen schwarzen Untergrund kann man noch äußerst feine Trübungen erkennen.

Ebenfalls für den mikrochemischen Arbeitsbereich dienen von den Gaswaschflaschen mit Glasfilterplatte diejenigen nach Kölliker-Dwilling (13), trotz ihrer beachtlichen Größe. Sie gestatten auf dem Wege der dynamischen oder „Strömungsgasanalyse“ die quantitative Spurensuche in großen Luftmengen, die nur durch ihre Strömungsgeschwindigkeit gemessen werden. Die quantitative Analyse der Spuren (Benzol, Hg, Kampfstoffe) erfolgt in einem Aliquot der Absorptionsflüssigkeit. Eine Mikrowaschflasche ähnlicher Form nach M. Obermiller (14) wurde ebenfalls gezeigt (Fig. 5). Die Größe der Gasblasen kann ohne Konstruktions- und ohne Druckänderung durch Zusatz von wenig $C_2H_5OH$ weitgehend reduziert werden (15). Dasselbe erreicht man durch Ersatz der groben G 1-Filterplatte durch die ziemlich feine G 3-Platte

(16), nimmt dafür aber erhebliche Druckverluste in Kauf.

Von den vorzugsweise den Kolloidchemiker interessierenden Apparaten sei zunächst auf den „Darmstädter Apparat" (17) verwiesen, der zur Bestimmung der Nichtgerbstoffe in Gerbbrühen dient. Die Quellung oder überhaupt die Flüssigkeitsaufnahme irgendwelcher Stoffe läßt sich im Enslin-Apparat (18) messen (Fig. 6). Eine Mikropipette ist über einen Dreiweghahn mit U-Rohr und Filter verbunden, und zwar so, daß das Glasfilter und die Pipette in einer Ebene liegen. Ist das Filter mit der Prüfflüssigkeit durchtränkt, und ist das ganze System mit Flüssigkeit gefüllt, so legt man den Prüfling auf das Filter. Er imbibiert schwammartig, von den Filterkapillaren her, die Flüssigkeit, und diesen Vorgang kann man am Stand der horizontalen Pipette messend verfolgen. Für Bodenproben hat P. Köttgen (19) den Apparat dahingehend abgeändert, daß man die starr eingeschmolzene Filterplatte durch einen Schliff ersetzt, in den man verschiedene Glasfiltertiegel beliebig nacheinander einschieben kann. Eine andere Sonderform für die Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Leder stammt von Bergmann und Miekeley (20).

Für die Entsalzung kolloider Systeme hat sich der Elektroschnelldialysator nach Brintzinger (20a) bewährt. Sowohl im großen wie im kleinen Modell mit 500—1000 ccm bzw. 100—200 ccm Nutzinhalt der Kolloidlösung ist die Anordnung so getroffen, daß der große Glasstabkäfig für die Außenmembran in einem Kugellager drehbar angeordnet ist. Der kleine Glasstabkäfig für die konzentrische Innenmembran sowie das Außengefäß — also die beiden mit Spülwasser durchflossenen Apparateteile — stehen fest. Bei Anlegung eines geeigneten Potentialgefälles und bei langsamer Umdrehung des Außenkäfigs findet ein schneller Abtransport der Ionen aus dem Kolloid statt, welches sich zwischen den beiden Membranen befindet. Als Werkstoff für die Membranen ist Kuprophan (von Bemberg) im allgemeinen am zweckmäßigsten. Je nach den Versuchsbedingungen kann man die $p_H$ des Kolloids dadurch kontrollieren, daß man die Stromkonzentration beeinflußt; man kann also die Anode innen und die Kathode außen haben oder umgekehrt die Anode außen und die Kathode innen. Die Verwendung verschiedenartiger Membransubstanzen innen und außen erübrigt sich (20b).

Für die Zwecke der Bodenuntersuchung hat F. Sekera (21) zwei Apparate angegeben, die mit feinen Glasfilternutschen G 4 oder G 5 auf 3 ausgerüstet sind. Hier handelt es sich um die Feststellung des Wassergehalts im Boden. Die Anordnung des einen Sekera-Apparats zeigt Fig. 7.

In den hier erwähnten komplizierteren, mit Filterplatten ausgerüsteten Geräten werden stellenweise die für bakteriologische Aufgaben entwickelten zweischichtigen Glasfilter „G 5 auf 3" benutzt. Es sei hier eingeschaltet, daß diese feinsten Glasfilter für alle solchen anorganischen Arbeiten Erfolg versprechen, bei denen feinkörnige Silikate oder Graphit filtriert werden sollen, also Substanzen, die kaum oder nicht ohne Zerstörung der Glassubstanz selbst aufschließbar sind. Dringen solche Stoffe in die Poren eines keramischen Filters ein, so findet eine endgültige Verstopfung statt; das Filter wird dadurch dauernd unbrauchbar. Bei diesen „G 5 auf 3"-Filtern dringen die fraglichen Rückstände aber in

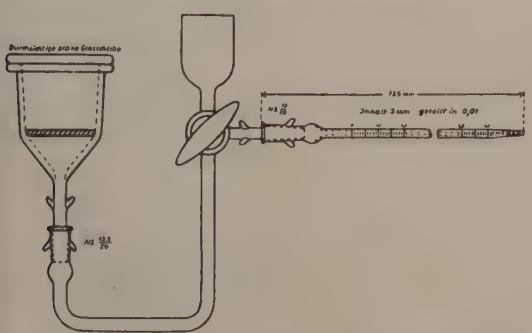


Fig. 6. Enslin-Apparat, Form für Bestimmung der Wasseraufnahmefähigkeit von Leder.

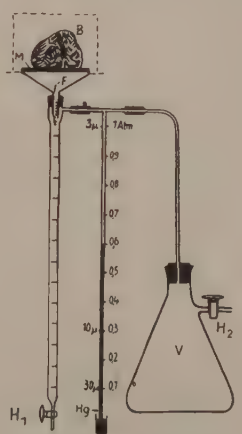



Fig. 7. Vakuum-Kapillarimeter nach Sekera.

die sehr feinen Poren gar nicht mehr ein, die Filter zeigen eine reine Siebwirkung. Die meisten Bodenproben — vielleicht mit Ausnahme der feinsten Tone — lassen sich mühelos filtrieren; der Rückstand wird nachher an der Wasserleitung abgespritzt.

Hiermit leiten wir über auf das Gebiet der Glasfilter überhaupt, an denen die Porenmessung in der Standardapparatur von Knöll vorgeführt wurde.

Für die quantitative Gewichtsanalyse mit dem bekannten Glasfiltertiegel 1 G 4 wurde die Anordnung von Longinescu (22) vorgeführt. Dieses in Rumänien und USA. veröffentlichte Verfahren verdient breitere Beachtung. Ebenso wie Hüttig (23) und Emich (24) die Fällungsreaktion im Glasfiltergerät selbst vornahmen, vermeidet Longinescu denjenigen Arbeitsgang, der am meisten Zeit und analytisches Geschick erfordert: das Überspülen des Niederschlags in mehr oder weniger großer Verdünnung aus einem (großen) Becher in ein (kleines) Filter.

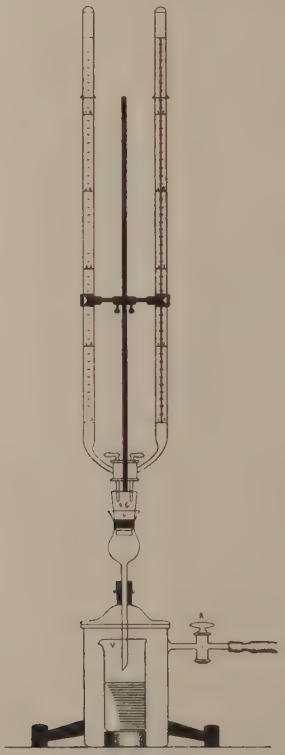


Fig. 8. Quantitative Fällungsanalyse im Glasfiltertiegel nach Longinescu.

Wird der im Vorstoß eingepaßte Glasfiltertiegel auf einen Witt'schen Topf aufgesetzt, so läßt man die Lösung und das Fällungsreagens in etwa gleichem Tempo aus 2 Büretten in den Tiegel zulaufen. Durch einfachste Kunstgriffe erreicht man, daß der Beginn der Filtration erst nach völliger Durchführung der Fällungsreaktion einsetzt. So erzieht man sich zum saubersten Halbmikroarbeiten und spart sich viel Verdruß und Zeit (Fig. 8). Eine Sonderform dieses Verfahrens beruht darauf, daß man über einige Hähne und eine Ringleitung diesen auf dem „Witt'schen Topf“ (25) befestigten Tiegel 1 G 4 zunächst als Gasverteiler für $H_2S$ verwendet, um dann nach Ausfällung von $M_e^{II}S$ oder $M_e^{III}{}_2S_3$ im zweiten Arbeitsgang zu filtrieren (26). Man hat nicht nur den Vorteil, viel Arbeit zu sparen, sondern man erreicht durch die Konzentrations- und Verteilungsverhältnisse die Abscheidung der Sulfide in gut filtrierbarer Form, selbst wenn so unliebsame Metalle vorliegen wie As, Sb oder Sn. Schaltet man Gaswaschflaschen zwischen Filtergefäß und Pumpe, so wird jeder Abzug entbehrlich, besonders wenn man den $H_2S$-Kipp durch den eleganten Kolben von Palasciano (27) ersetzt, um durch Erwärmen

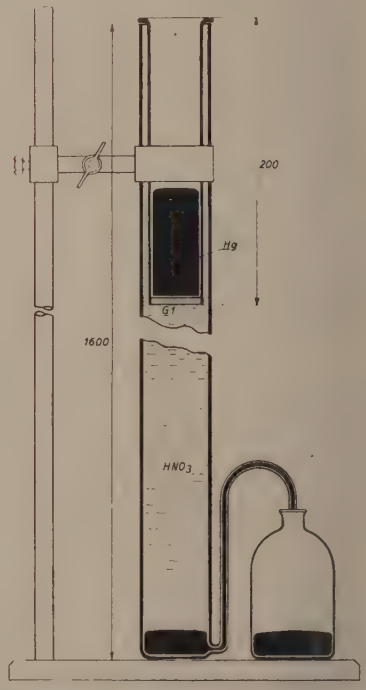



Fig. 9. Chemische Quecksilberreinigung im $HNO_3$-Fallrohr mit Glasfilter-Verteiler.

von S + Paraffin + Kieselgur reinen $H_2S$ in gut regulierbarer Geschwindigkeit zu entwickeln.

Die einfache Verwendung der kleinen Glasnutsche 3 G 3 für die Quecksilberfiltration unter Vakuum wurde ergänzt durch ein grobes Einhängefilter in der bekannten Fallröhre, die $HNO_3$ + $Hg(NO_3)_2$ enthält. Liegt eine genügend hohe Quecksilberschicht auf, so rieselt das flüssige Metall wie aus einer feinen Brause durch die Spülkolonne, ohne Gefahr der Verstopfung wie bei einer Einzelkapillare und mit viel größerem Durchsatz (Fig. 9).

Von den zahlreichen Versuchsmodellen, große Glasfiltervorrichtungen im kleintechnischen Maßstab auszuwerten, sei in Fig. 10 nur eine Anordnung gezeigt, wie man eine 15 Liter-Saugflasche möglichst unter sterilen Bedingungen zum Filtrieren und zum Abfüllen gestalten kann. Der Dreiweghahn an der Schulter erlaubt das Ablassen der Flüssigkeit am tiefsten Punkt, nachdem man vorher die Flasche unter Vakuum mit Filtrat gefüllt hat (3) (28).

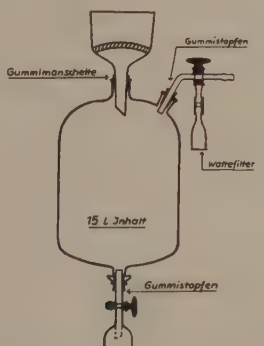



Fig. 10. Filtrationsvorrichtung mit Glasfilternutsche und 15-Liter-Saugflasche.

Auf dem Gebiet der Zellulosechemie wurden von Heermann und Herzog (29) zwei einfache Glasfilter mit Hahn entwickelt, die zur Bereitung von Kupferoxydammoniak (Fig. 11) bzw. zur Mazeration von Zellulose dienen. Nach den Ausführungen von Scholder und von Brintzinger (30) ist mit der guten Haltbarkeit der Filter hier zu rechnen; ebenso bei dem verschiebbaren Glasfilter G 1 des mit Asbest gestopften Allihn'schen Rohres nach Maister (31); denn das Alkalien gegenüber gefährdete feine Korn der Filterplatte ist hier vermieden worden.

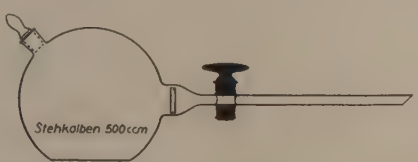



Fig. 11. Apparat zur Herstellung von Kupferoxyd-Ammoniak nach Heermann und Herzog.

Neben den Perforatoren großen Nutzinhalts mit Kugelschliff (28, 32) und entsprechend großen kontinuierlichen Extraktionsapparaten für feste Stoffe (33) kamen noch Scheidetrichter für präparative und schnell filtrierende Jenaer Analysentrichter für analytische Arbeit zur Darstellung (3, 34).

Im Bereich der $CO_2$-Bestimmung in botanischen Versuchen wurde die Anordnung von Stocker (35) (Fig. 12) vorgeführt, die eine stabilere Form des von Thomas (36) in USA. zuerst angegebenen Geräts darstellt.

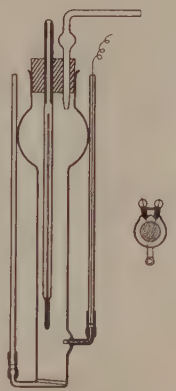


Fig. 12. Apparat von Stocker zur $CO_2$-Bestimmung bei Stoffwechselversuchen an Pflanzen.

Nach der Mikrobiologie führt das Hauptanwendungsgebiet der oben S. 65 besprochenen Glasfilter „G 5 auf 3“. Hier stehen wir noch ganz im Anfang der Entwicklung. Immerhin sei auf die stattliche Zahl von Veröffentlichungen verwiesen (37), die von anderer Seite in den zwei letzten Jahren ausgeführt worden sind. Das Arbeitsprogramm fordert hier die erhöhte Kontrolle der Porenweite, Bruchsicherheit beim Sterilisieren, große Filtergeschwindigkeit, sterile Filter- und Abfüllvorrichtungen.

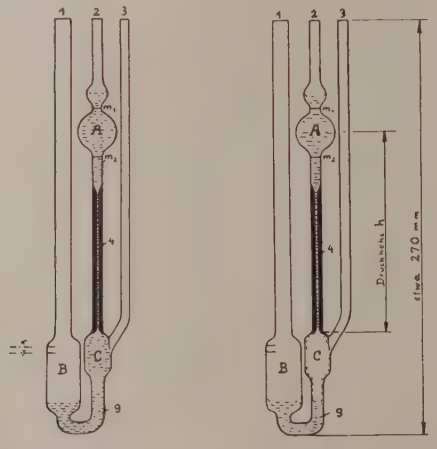
Für biochemische Interessenten wurde das erste Modell eines Ganzglas-Vakuum-Trokkenschranks mit automatischer Temperaturregelung nach B. Krause-Hellerup vorgeführt.

In Zusammenhang mit den technischen Rohrleitungen und Rohrverbindern waren großtechnische Reaktions- und Speichergefäße aus wärmebeständigem Glas zu sehen. Manche neuen Modelle haben das auf der Achema VIII in Frankfurt vor 14 Monaten Gezeigte bereits überholt, insbesondere was die Festigkeit gegen Dauerbelastung unter schwierigen Druck- und Temperaturverhältnissen betrifft (38).

Wo selbst die maschinell gezogenen Glasrohre den Genauigkeitsanforderungen der Laboratoriumstechnik nicht mehr genügen, benötigen wir ein besonderes Nachbehandlungsverfahren der Glasröhren. Durch Formung eines einseitig ge-

schlossenen Glasrohres über einen genauen Kern stellt man diese Rohre her, deren lichte Weite im allgemeinen eine Genauigkeit von $\pm$ 0,01 mm aufweist. Die Genauigkeit derartiger Jenaer KPG-Rohre ersieht man aus dem Kugelfallrohr, wie es z. B. im Höppler-Viskosimeter praktische Anwendung findet. Durch die Gleichmäßigkeit des Falles einer Stahlkugel in dem erwähnten Kugelfallrohr wird die Gleichmäßigkeit der Innenform des KPG-Rohres erwiesen.

Die Meßkapillare (4) des Ubbelohde-Viskosimeters (39) mit hängendem Kugelniveau (Fig. 12 und 13) und das anschließende Gefäß C sind nach dem KPG-Verfahren geformt und stimmen daher bei allen Apparaten gleicher Größe überein. Neu an diesem Kapillar-Viskosimeter ist die Einführung des „hängenden Niveaus“. Durch Hochsaugen mit Flüssigkeit bei verschlossenem Luftrohr 3 (Fig. 13) füllen sich C, 4 und A. Läßt man durch 3 Luft zutreten, so bildet sich in C das hängende Niveau automatisch aus (Fig. 14), und




Schematische Darstellung des Ubbelohde-Viskosimeters mit hängendem Kugelniveau.

Fig. 13 Flüssigkeit hochgesaugt.

Fig. 14 Flüssigkeit läuft ab und bildet hängendes Niveau.

zwar so, daß sich die Druckhöhe *h* jedesmal mit physikalischer Sicherheit immer in gleicher Größe einstellt. Bei allen Flüssigkeiten liegt die Niveaufläche, unabhängig von allen wechselnden Flüssigkeitseigenschaften wie Zähigkeit, Oberflächenspannung, spez. Gewicht, Temperatur, am gleichen Ort. Die Bedienung wird dadurch sehr vereinfacht. Der Halbmesser der Kugelfläche, an der sich das hängende Niveau ausbildet, ist so berechnet, daß die Oberflächenspannung im hängenden Niveau einen Zug ausübt, der den Zug am oberen Meniskus ausgleicht. Korrekturen wegen einseitig wirkender Oberflächenspannung sind also nicht erforderlich. Die Apparatabmessungen sind so abgestimmt, daß die Apparatkonstante bei den drei Ausführungen den Sollwerten 0,01 oder 0,1 oder 1,0 außerordentlich nahekommt. Abweichungen vom Sollwert treten meist erst in der 4. Stelle hinter 1 auf. Die gemessene Laufzeit braucht daher, gegebenenfalls nach Abzug bestimmter Sekundenbeträge aus der Korrekturtafel für Bewegungsenergie, nur mit einer Potenz von 10 vervielfacht zu werden, um unmittelbar und für die meisten Fälle der Praxis genügend genau die Viskosität in cSt. zu ergeben.

Eine andere Anwendung finden KPG-Röhren noch als Lagerhülsen (3, 40). Das Lager für KPG-Rührwerke besteht aus einem KPG-Rohr mit feuerpolierter Lauffläche, die Welle aus einem genau geschliffenen und polierten Glasstab. Das Spiel zwischen Welle und Hülse beträgt nur 0,01 mm. Genauigkeit und Gleichmäßigkeit der Bearbeitung sichern ruhigen Lauf, geringe Abnutzung und Austauschbarkeit von Welle und Hülse — Vorteile, welche die Verwendung des KPG-Rührwerkes schon für Rührarbeiten einfachster Art lohnend machen. Bei schwierigeren

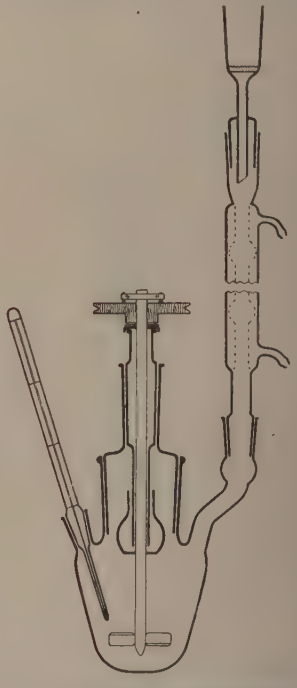


Fig. 15. KPG-Rührwerk, Anordnung für siedende Flüssigkeiten.

Rührarbeiten, die eine einwandfreie Abdichtung des Rührgefäßinhaltes erfordern, genügt wegen des sehr kleinen Lagerspieles schon die Schmierung der Welle mit zähem Schmiermittel, um zugleich diese Abdichtung zu erzielen. Sie ist der mit dem üblichen, oft unbequemen und gesundheitlich nicht immer unbedenklichen Quecksilberverschluß erreichbaren Abdichtung überlegen (Fig. 15).

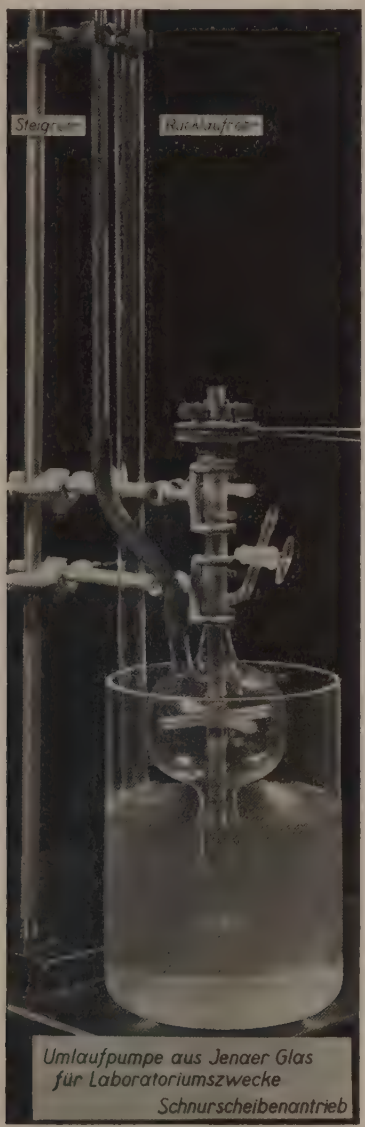



Fig. 16. KPG-Umlaufpumpe.

Eine sachgemäße Schmierung des KPG-Rührerlagers ist also notwendig, um störungsfreien Lauf, geringstmöglichen Kraftaufwand, Dichtung gegen Über- oder Unterdruck und größtmögliche Lebensdauer zu erreichen. Voraussetzung für einwandfreie Schmierung und Dichtung ist die richtige Wahl des zweckmäßigsten Schmiermittels.

1. Für wässerige, nicht fettlösende Flüssigkeiten können organische Öle oder Mineralöle und Fette,

2. für fettlösende Flüssigkeiten fettfreie Schmiermittel (eine Mischung von Dextrin und Glyzerin) verwendet werden (41)[1].

Dasselbe Prinzip der Lagerung und Dichtung durch Verwendung von KPG-Rohren in Verbindung mit geschliffenen und polierten Wellen wird bei der Ganzglas-Umlaufpumpe (42) (Fig. 16) angewandt. Der untere Teil der hohlen Ansaugwelle steht in Verbindung mit einem Kreuz. Bei rascher Umdrehung der Welle wird die Flüssigkeit durch Zentrifugalkraft aus den Kreuzröhren geschleudert und etwa 3 m hochgedrückt. Durch Einschaltung in ein Röhrensystem kann ein ständiger Umlauf und eine Durchmischung von Flüssigkeiten bewerkstelligt werden.

P. H. Prausnitz.

Literatur:

2. P. Stadler, Chem.-Ztg. **62**, 369 (1938).
3. P. H. Prausnitz und H. Schäfer, Österr. Chem.-Ztg. **39**, 114 (1936); Sonderdruck Schott 5562.
4. Sonderdruck Schott 5911g.
5. J. K. Parnas, Z. analyt. Chem. **114**, 261 (1938); Sonderdruck Schott 6404.
6. J. K. Parnas und R. Wagner, Biochem. Z. **125**, 253 (1921); F. Pregl und H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. (Berlin 1935), S. 107.
7. W. Grote und H. Krekeler, Angew. Chem. **46**, 106 (1933); Sonderdruck Schott 4835.
8. A. Schöberl, Angew. Chem. **50**, 334 (1937); Sonderdruck Schott 5820.
9. H. Senf und A. Schöberl, Angew. Chem. **50**, 388 (1937); A. Schöberl und H. Senf, Z. analyt. Chem. **112**, 171 (1938).
10. P. H. Prausnitz, Glas- und keramische Filter im Laboratorium (Leipzig 1933), 42; dort weitere Literaturangaben.
11. A. Soltys, Mikrochemie, Emich-Festschrift, **1930**, 275.
12. H. Schäfer, Mikrochimica Acta **1**, 144 (1937).
13. R. A. Kölliker, Chem. Fabrik **6**, 299 (1933); Sonderdruck Schott 4884.
14. M. Obermiller, Angew. Chem. **49**, 162 (1936).
15. P. H. Prausnitz, Kolloid-Z. **76**, 227 (1936); R. Schnurmann, Kolloid-Z. **80**, 148 (1937).

[1]) Die Firma E. Merck, Darmstadt, vertreibt zwei hierfür geeignete Typen von „fettfreien Schmiermitteln“: „BZ 6564“ und „BZ 6564 zäh“, für gewöhnliche bzw. erhöhte Temperaturen geeignet.

16. H. Remy, Chem.-Ztg. **59**, 465 (1935).
17. E. Stiasny, Collegium **1928**, 383; J. G. Parker, J. Int. Leather Trades Chem. **12**, 521 (1928); G. Baldracco, ebenda **13**, 365 (1929); Collegium **1929**, 450; J. G. Parker und A. Harvey, J. Int. Leather Trades Chem. (Dez. 1936); P. H. Prausnitz, Collegium **1936**, 703.
18. H. Freundlich, O. Schmidt und G. Lindau, Kolloid-Beih. **36**, 43 (1932); O. Enslin, Chem. Fabrik **6**, 147 (1935); Sonderdruck Schott 5419.
19. P. Köttgen, unveröffentlicht.
20. M. Bergmann und A. Miekeley, Collegium **1934**, 117; Gerbereichemisches Taschenbuch, 4. Aufl. (Dresden und Leipzig 1938), S. 197.
20a. H. Brintzinger, A. Rothhaar und H. G. Beier, Kolloid-Z. **66**, 183 (1934); A. Sundermann und L. Heilmeyer, Dtsch. Arch. klin. Med. **178**, 397 (1936); L. Kratz, Kolloid-Z. **80**, 33 (1937); Sonderdrucke Schott 5638, 5890.
20b. L. Reiner, Kolloid-Z. **40**, 123 (1926).
21. F. Sekera, Bodenk. u. Pflanzenernährg. **6 (51)**, 259 (1938).
22. G. G. Longinescu und I. I. Prundeanu, Bull. Scient. Acad. Roum. **18**, H. 6/7 (1936); **19**, H. 6/7 (1938); Bull. Chim. pure et appl. Soc. Roum. chim. **38**, 137 (1936); J. Chem. Educ. **14**, 227 (1937).
23. G. F. Hüttig und M. Nette, Z. analyt. Chem. **65**, 385 (1925).
24. E. Schwarz-Bergkampf, Z. analyt. Chem. **69**, 337 (1926); F. Hecht, Österr. Chem.-Ztg. **40**, 243 (1937).
25. P. H. Prausnitz, Chem. Fabrik **7**, 191 (1934).
26. P. H. Prausnitz, Angew. Chem. **51**, 77 (1938); Sonderdruck Schott 6179.
27. L. Palasciano, Z. analyt. Chem. **111**, 263 (1937/38).
28. P. H. Prausnitz, Techn., Ind. u. Schweiz. Chem. Ztg. **1938**, H. 11—12; Sonderdruck Schott 6359; G. Kapsenberg, Chem. Weekblad **34**, 403 (1937); Sonderdruck Schott 5975, S. 8.
29. A. Herzog, Kunstseide **11**, 384 (1929); P. Heermann und A. Herzog, Mikroskopische und mechanisch-technische Textiluntersuchungen, 3. Aufl. (Berlin 1931), 3f.
30. Kolloid-Z. **86**, 16 (1939).
31. H. Maister, Chem.-Ztg. **55**, 590 (1931).
32. Kolloid-Z. **86**, 31 (1939).
33. W. Schöbel, Pharmaz. Ztg. **75**, 56 (1930); Sonderdruck Schott 4494; P. H. Prausnitz, Arch. Pharm. **268 (40)**, 170 (1930).
34. H. Schäfer, Z. analyt. Chem. **96**, 305 (1934).
35. W. Holdheide, B. Huber und O. Stocker, Ber. dtsch. bot. Ges. **54**, 168 (1936); O. Stokker, S. Rehm und I. Paetzold, Jb. wiss. Bot. **86**, 256 (1938).
36. M. D. Thomas, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **5**, 193 (1933).
37. C. Engelhardt, Z. ges. Brauwesen **60**, 45 (1937); Sonderdruck Schott 5855; W. Christiansen, Pharm. Zentralhalle **78**, 593 (1937); Sonderdruck Schott 6015; P. Hofmann, Z. Bakt., Parasitenk., Infektionskrankh. I (Orig.) **40**, 76 (1937); Sonderdruck Schott 6105; H. E. Morton und E. J. Czarnetzky, J. Bacteriol. **34**, 461 (1937); Sonderdruck Schott 6158; H. Berry, Pharmac. J. **139**, 267, 294 (1937); Sonderdruck Schott 6161; Austr. J. Pharm. (N.S.) **18**, 1158 (1937); D. R. Milne, Pharmac. J. **140**, 5 (1938); D. Bach, Bull. Sci. Pharmac. **44**, 479 (1937); D. Bach und J. Lambert, Bull. Assoc. Dipl. Microbiol. Fac. Pharm. Nancy, Nr. 15 (Dez. 1937); E. Wollmann und Frau, Ann. Inst. Pasteur **60**, 13 (1938); J. Thomann, Pharm. Acta Helv. **13**, 39 (1938); Sonderdr. Schott 6287; B. Schwenke, Dtsch. Apoth.-Ztg. **1938**, Nr. 51; Sonderdruck Schott 6293.
38. G. Schott, Der Chemie-Ingenieur, Bd. 3, Teil 2 (Leipzig 1938), 304; Sonderdruck Schott 6197.
39. L. Ubbelohde, Öl u. Kohle **12**, 949 (1936); ferner Sonderdruck Schott 5818.
40. P. H. Prausnitz, Chem. Fabrik **11**, 221 (1938); Sonderdrucke Schott 6215, 6405.
41. Kolloid-Z. **86**, 18 (1939); Sonderdruck Schott 5975.
42. W. H. Albrecht, Chem. Fabrik **10**, 470 (1937); Sonderdrucke Schott 6218, 6251.

---

*Mitteilung aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik an der Kgl. Dänischen Technischen Hochschule in Kopenhagen.*

# Über das Stäubungsvermögen der Stoffe.

*Von A. H. M. Andreasen unter Mitwirkung von N. Hofman-Bang und N. H. Rasmussen*

**(Eingegangen am 19. September 1938)**

Im Verlaufe einer Arbeit, die von dem Verfasser zusammen mit Johs. Andersen im Januar 1938 unternommen wurde und deren Gegenstand die Darstellung von Stoffen bestimmter Kornabstufung war, entdeckten wir, daß das Stäubungsvermögen von zu etwa Zementfeinheit zerkleinerten Porzellanscherben eine starke Steigerung aufwies, wenn die feinsten Anteile, z. B. die Fraktion unter 10 $\mu$, entfernt wurden. Die gesteigerte Fähigkeit zur Staubbildung gab sich unter anderem bei der Siebung durch ein verhältnismäßig grobes Sieb, z. B. DIN Nr. 16, zu erkennen. Sie konnte indessen auch sehr leicht beobachtet werden, wenn man eine Menge von beispielsweise 1 g aus einem Teelöffel aus etwa Mannshöhe zu Boden fallen ließ. Das gewöhnliche Pulver fiel hierbei fast als ein geschlossener Klumpen herunter, so daß die Streuung haupt-

sächlich erst durch das Aufschlagen dieses Klumpens gegen den Fußboden zustande kam. Das von den feinen Anteilen befreite Pulver hingegen zerstob während des Falles in die Luft, so daß kein Aufschlagen von Klumpen gegen den Boden stattfand.

Diese Beobachtung gab mir den Gedanken, eine Methode auszuarbeiten, durch die es gewissermaßen möglich werden sollte, die Stoffe nach ihrem Stäubungsvermögen einzuordnen, und die zu diesem Zweck ausgeführten Arbeiten sollen im folgenden geschildert werden. Bevor indessen zur Beschreibung der ausgearbeiteten Methoden und Apparate übergegangen wird, soll versucht werden, den Begriff: Stäubungsvermögen etwas näher zu erörtern.

An zahlreichen Stellen bemerken wir in der Technik, daß trockene, passend zerkleinerte Arbeitsgüter bei verschiedenen Gelegenheiten mehr oder weniger zum Stäuben neigen, d. h. daß sie sich mehr oder weniger leicht zu einer Dispersion von kleinen Partikeln, vielleicht Einzelpartikeln in der Luft ausbreiten lassen. Die Gelegenheiten, die hier meist in Betracht kommen, sind solche wie: Ausstreuen des Materials, so daß freier Fall eintritt, Prellen des Materials auf oder sein Streichen gegen Wände usw. Je leichter die Bildung einer solchen Aerosuspension aus dem betreffenden, ursprünglich geballt vorliegenden Produkt unter diesen Umständen vor sich geht, um so mehr stäubt das Material, — um so größer ist sein Stäubungsvermögen. Dieser Gesichtspunkt ist den folgenden Ausführungen zugrundegelegt worden, und es sei daher ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich das Wort „Stäubungsvermögen" nicht direkt auf die Schwebefähigkeit der einzelnen Körner oder auf die Stabilität der betreffenden Aerosuspension bezieht.

Um dieses Stäubungsvermögen in irgend einer Weise messen zu können, wurde nach mehreren Vorversuchen ein Apparat gebaut, dessen Einrichtung und Bedienung unten beschrieben werden soll. Der leitende Gedanke hierbei war, daß einer bestimmten Menge (Raummaß) des Stoffes Gelegenheit geboten werden sollte, in möglichst reproduzierbarer Weise eine abgemessene Fallstrecke in Luft zu passieren, und die Messung hatte festzustellen, wie schnell der derart verteilte Stoff sich auf der Unterlage absetzte. Teils, um die Aufsammlung in einfacher Weise zu ermöglichen und Stoffverluste nach Möglichkeit zu vermeiden, teils, um zu verhindern, daß die in der Luft als Primärteilchen ausgebreitete Stoffmenge nicht wie eine Wolke durch die Luft fiel, wurde als Fallraum ein senkrechtes Glasrohr von der lichten Weite r. 45 mm und der Höhe 2,5 m gewählt. Für eine solche Fallstrecke ist die Fallzeit im Vakuum gleich 0,7 sec und für ein Quarzkorn von der Größe 10 $\mu$ in Luft gleich 200 sec, berechnet nach dem Stokes'schen Gesetze, wobei die Viskosität der Luft gleich 0,000189 gesetzt ist. Die Korngröße ist hier wie überall im folgenden zu verstehen als Kantenlänge des Würfels, der gleiche Volumen wie das betrachtete Korn hat.

Unter den so gewählten Umständen muß man damit rechnen, daß der Stoff während des Falles zu einem gewissen Grade Gelegenheit hat, gegen die Wände zu streichen, aber nach den obigen Betrachtungen sollte dieser Umstand eigentlich kein falsches Bild von dem Stäubungsvermögen in der allgemeinen Bedeutung des Wortes ergeben. Es soll nicht behauptet werden, daß das unter den angegebenen Umständen erhaltene Zahlenmaterial absolute Werte darstellt — alle Zahlen sind gewiß nur rein konventionell —, aber der Verfasser hofft dennoch, daß die Messungen ein einigermaßen richtiges Bild des Stäubungsvermögens der Stoffe ergeben, so daß zum mindesten die Reihenfolge, in die sich die Stoffe auf Grund dieser Messungen einordnen lassen, über das rein konventionelle hinaus von Bedeutung ist, und daß sich schließlich aus den Messungen ein Zahlenmaterial herauslesen läßt, das für einen Vergleich des Stäubungsvermögens mit anderen Stoffeigenschaften geeignet ist.

Die Konstruktion des Apparates geht aus den Fig. 1a und 1b hervor. Fig. 1a zeigt den obersten Teil des Apparates. In das senkrecht eingestellte Fallrohr 1 ist oben eine „Zeiss"-Irisblende 2 für Mikroskope, Modell E. S. A., eingesetzt. Der innere Durchmesser des Glasrohres beträgt 43 mm und ist gerade so bemessen, daß der Ansatz der Blende genau in das Rohr paßt. Die Irisblende dient in geschlossenem Zustand als Träger für die zu untersuchende Stoffmenge, indem das kleine Loch im Zentrum (Durchmesser etwa 1 mm) mit einem kleinen eingehängten Nagel 3, von dem die Spitze abgekniffen ist, verschlossen wird. Über die Iris wird eine Schale 4 mit flach abgedrehten Kanten gestellt, so daß das obere Ende des Rohres gegen die äußere Luft abgeschlossen ist, auch wenn die Irisblende geöffnet ist. Wie aus Fig. 1 hervorgeht, ist der Apparat nicht aus einem einzigen Glasrohr hergestellt, sondern er besteht aus zwei solchen, von denen das obere in das untere eben hineingeschoben werden kann. Der innere Durchmesser des unteren Rohres beträgt daher 48 mm. Die

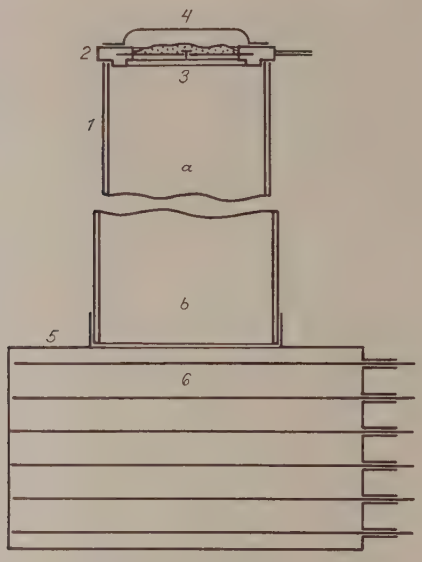



Fig. 1a und 1b

Verbindung zwischen den Rohren wird mittels einer Guttaperchaumwicklung abgedichtet. Fig. 1b stellt das untere Ende des Fallrohres dar. Wie man sieht, ist das Rohr hier mittels eines Kastens 5 (Länge 110, Breite 75 und Höhe 70 mm) verschlossen, welcher sechs untereinander einschiebbare Platten enthält. Die Platten, die vor dem Versuche alle mit Ausnahme der untersten herausgezogen sind, werden in kleinen Spalten gesteuert, so daß das Rohr auch an seinem unteren Ende gegen Luftströmungen abgeschlossen ist. Die Platten dienen als Träger für den sich nach und nach absetzenden Stoff, indem zu gewissen Zeitpunkten die eine nach der anderen eingeschoben wird. Diese Zeitpunkte werden durch ein Metronom angegeben, und man geht selbstverständlich derart vor, daß zunächst die unterste Platte, dann die nächstfolgende usw. eingeschoben werden. Der Kasten ist derart eingerichtet, daß das mit Spalten versehene Vorderstück mit den eingeschobenen Platten zusammen herausgenommen werden kann. Auf diese Weise können die Platten zur Wägung gebracht werden, ohne noch einmal durch die Spalten gezogen zu werden.

Die Bedienung des Apparates geht in der Weise vor sich, daß die zu prüfende Substanz in einem kleinen Zylinder (Höhe 15 mm, Durchmesser etwa 15 mm, d. h. Rauminhalt 2,0 $cm^3$) durch lose Einfüllung abgemessen wird. Sie wird hierauf auf die vom Apparat abgenommene, geschlossene Irisblende geschüttet, über diese mit einem spitzen Stäbchen (Bleistift) verteilt und durch schwaches Klopfen auf den Tisch auf derselben ausgeglättet. Die Blende wird nun an ihren Platz gebracht, die Schale darübergestellt und, nachdem die 5 oberen Schubladen herausgezogen sind, wird das auf einen Schlag pro Sekunde eingestellte Metronom in Gang gesetzt. Auf einen Schlag des Metronoms wird die Irisblende schnell geöffnet und die Platten werden — zweckmäßig durch einen Mitarbeiter — nach vorher festgelegten Zeitabschnitten (ganzen Sekunden) eingeschoben. Nach beendetem Absetzen der Substanz wird die Büchse 5 entfernt und geöffnet, sowie die Laden herausgezogen und gewogen. Die geringe Stoffmenge, welche sich an der Rohrwand festsetzt, berücksichtigt man in der Weise, daß man vor dem eigentlichen Meßversuche ein oder zwei blinde Versuche vorhergehen läßt, so daß die Rohrwände sich mit dem Staub der betreffenden Substanz gesättigt haben. Unter diesen Umständen kann man damit rechnen, daß die gesamte, oben angebrachte Stoffmenge sich nach dem Versuch auf den Platten vorfindet.

Wenn zu einem neuen Stoff übergegangen wurde, wurde der Apparat von der jedoch stets sehr kleinen Menge anhaftenden Staubes gereinigt. Meistens genügte hierfür das Durchziehen eines sogenannten Hammelschwanzes.

Die von uns gefundenen Ergebnisse sind durchweg graphisch angegeben derart, daß die am unteren Ende des Rohres sich absetzenden Stoffmengen in Prozenten als Funktion der Zeit aufgezeichnet sind. Es wurden nur solche Stoffe untersucht, deren Feinheitskennlinien bekannt waren. Diese Kennlinien wurden gemeinhin durch Siebung mit auf Kornscheide geeichten Sieben oder mit Andreasen's Pipettenapparat bestimmt, und nur bei einzelnen Stoffen, nämlich Lykopodium, Kalkhydrat und Zinkstearat durch mikroskopische Ausmessung festgelegt. Das Lykopodium lag als kleine Kugeln vom Durchmesser 30 $\mu$ vor. Bei allen graphischen Darstellungen der Absetzzeiten ist daher zugleich die Kennlinie oder Charakteristik C(k) des betreffenden Stoffes angegeben.

Die zuerst untersuchten Stoffe wurden nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt. Zunächst wurde mit einer runden Auswahl von Stoffen passender Feinheit und über den ganzen Bereich der staubförmigen Stoffe gearbeitet, vgl. Fig. 2. Diese Auswahl wurde auch deshalb vorgenommen, weil meistens hier bereits im Voraus genaue Feinheitsanalysen vorlagen. In

verschiedenen Fällen ist mit Stoffen gleicher oder beinahe gleicher Art gearbeitet worden. Dies gilt z. B. von den Zementen, wo der Rapidzement sich von dem gewöhnlichen Zement nur durch seine größere Feinheit unterscheidet. Auch bei Holzkohle, bei Schiefermehl und bei Kalomel sind zwei Produkte gleichen Ursprungs, aber verschiedener Feinheit untersucht worden.

Der Einfluß von hygroskopischer Feuchtigkeit wurde bei dem feineren der beiden untersuchten Schiefermehle geprüft, indem sowohl mit dem lufttrockenen als auch mit dem soeben bei

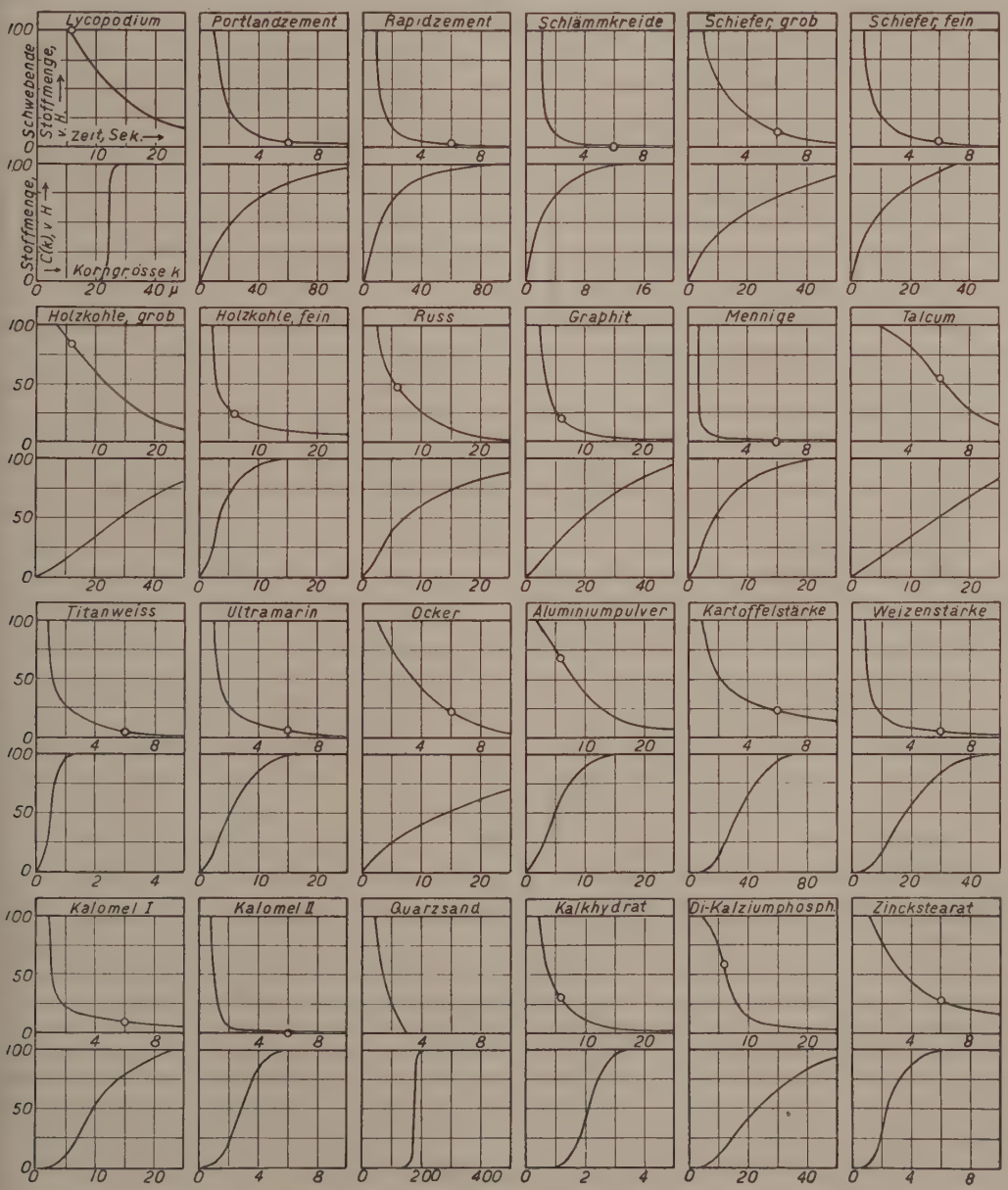



Fig. 2

110° getrockneten Produkt gearbeitet wurde. Es zeigte sich, daß die Trocknung kaum eine merkbare Verlängerung der Schwebezeit bewirkte.

Die untersuchten Stoffe und die an ihnen gefundenen Ergebnisse gehen übrigens ohne weiteres aus den untenstehenden Figuren hervor, indem man des ausgedehnten Materials wegen auf die weitgehende Wiedergabe tabellarischer Daten verzichtet hat. Bei allen Stoffen wurden mindestens zwei Versuche ausgeführt, und die Reproduzierbarkeit konnte in allen Fällen als befriedigend angesehen werden.

An die oben angeführten Ergebnisse sollen folgende Bemerkungen geknüpft werden:

Der Vorgang während des Falles im Rohre läßt sich, so weit er durch direkte Beobachtung erkennbar ist, in folgender Weise beschreiben: Im ersten Moment fällt der Stoff in Klumpen unter Beschleunigung durch die Schwerkraft, und erst, wenn eine gewisse Geschwindigkeit erreicht worden ist, findet, und zwar ziemlich plötzlich, eine deutliche Staubentwicklung statt. In diesem Zeitpunkt geht augenscheinlich die Bildung der feinsten Staubteilchen vor sich, denn die noch vorhandenen Klumpen sind dann meistens so klein, daß sie die für eine kräftige Zerstreuung notwendige Fallgeschwindigkeit nicht später erreichen.

Da sich die Dispersität des Stoffes, als Aerosuspension betrachtet, stark über die Fallstrecke ändert, lassen sich die erhaltenen Kurven nicht wie die von einer stabilen Suspension herrührenden Sedimentationskurven in feinheitsanalytischer Beziehung deuten. Sofern es sich um einigermaßen monodisperse Produkte handelt, kann man jedoch aus der Schwebezeit auf das Vorhandensein von Einzelpartikeln Schlüsse ziehen.

Über den Verlauf der Kurven läßt sich im allgemeinen folgendes aussagen: ein beinahe senkrechter Verlauf vom Anfange an bedeutet, daß der Stoff hauptsächlich in Form von verhältnismäßig wenigen Klumpen niederfällt. Wenn dieser Verlauf sich bis zur Abszissenachse erstreckt, bedeutet dies, daß diese Klumpen auf ihrem Fallweg beinahe keinen Staub abgeben. Umgekehrt bedeutet ein schräger Verlauf, daß der Stoff sich sehr schnell in kleine Partikel aufteilt, und bei Kurven, die sich nur langsam der Abszissenachse nähern, kann man unter Berücksichtigung der betreffenden Feinheitskennlinie schätzen, wie weit oder in welchem Grade sich der Stoff bis zu Einzelpartikeln aufgeteilt hat.

Die folgenden Stoffe fallen alle beinahe ausschließlich in großen Klumpen: Schlämmkreide, Mennige und Kalomel II. Die Stoffe Lykopodium, Holzkohle, Talkum und Aluminiumpulver teilen sich dahingegen schnell in kleine Partikeln auf, Lykopodium und Holzkohle grob augenscheinlich in erheblichem Grade in Einzelpartikel. Bemerkenswert ist der Zusammenhang zwischen dem Stäubungsvermögen und dem Böschungswinkel der Stoffe. Die wenig stäubenden Stoffe sind alle solche, die mit senkrechter Böschung vorliegen können, wohingegen dies bei den stark stäubenden Stoffen nicht der Fall ist.

Es ist bemerkenswert, daß das Stäubungsvermögen keineswegs, wie oftmals in der Technik angenommen wird, mit der Feinheit zunimmt. Im Gegenteil: es zeigte sich, daß die sehr feinen Stoffe meistens ein kleineres Stäubungsvermögen aufweisen als die gröberen, vgl. die beiden Zemente, die beiden Holzkohlen, die beiden Schiefermehle und die beiden Kalomele. In dieser Verbindung läßt sich wohl auch der Unterschied in der Schwebzeit zwischen Kartoffel- und Weizenstärke hervorheben. Der Einfluß der Kornform auf das Stäubungsvermögen tritt augenscheinlich bei Stoffen wie Aluminiumpulver, Dikalziumphosphat, Talkum (Speckstein) und Zinkstearat (das ja ein wichtiger Bestandteil von kosmetischen Pudern ist) zutage, indem wohl hier die auffallende lange Schwebezeit mit der Schuppenform der Körner zusammenhängt.

In welcher Weise indessen das Stäubungsvermögen mit besonderen Oberflächeneigenschaften oder sogar mit dem chemischen Aufbau zusammenhängt, läßt sich kaum aus dem hier angeführten Material ableiten. Die wichtigsten Tatsachen sind offenbar die, daß Monodispersität das Stäubungsvermögen befördert, und daß dasselbe durch allzugroße Feinheit gehemmt wird.

Wie diese Tatsachen sich physikalisch erklären lassen, kann wohl an dieser Stelle nicht erschöpfend diskutiert werden. Man kann wohl die Vermutung nicht abweisen, daß die in der Oberfläche fester Stoffe vorhandenen, und mit steigender Feinheit pro Stoffeinheit wachsenden Kapillarkräfte, die sich ja auch in der mit der Feinheit wachsenden Neigung zur Klumpenbildung offenbaren, eine Rolle spielen. Indessen ist die mit zunehmender Feinheit erfolgende Abnahme des Stäubungsvermögens offenbar zu einem sehr wesentlichen Grade auf die Kleinheit der in solchen Produkten zwischen den einzelnen Teilchen vorhandenen Zwischenräume (Poren) zurückzuführen. Denn solche kleinen Poren leisten nach dem Poiseuilleschen Gesetz dem Eindringen von Luft zwischen die Teilchen großen Widerstand, so daß auf diese Weise deren

Zerstreuung verzögert oder sogar verhindert werden kann.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse ist es möglich, jedem Stoff eine Kennziffer für sein Stäubungsvermögen zu erteilen. Als solche wurde diejenige Stoffmenge (in Proz. der gesamten Stoffmenge) gewählt, welche nach 6 Sekunden noch schweben bleibt. Dann wird nämlich diese Kennziffer (das Stäubungsvermögen) für Lykopodium, d. h. für den Stoff mit dem relativ größten Stäubungsvermögen, eben gleich 100. Man erhält unter diesen Umständen für jeden der untersuchten Stoffe die in Tabelle I angegebenen Zahlenwerte.

Tabelle I.

| Stoffart | Stäubungsvermögen |
|---|---|
| Quarzsand | 0 |
| Kalomel II | 0,7 |
| Mennige | 1,5 |
| Schlämmkreide | 1,5 |
| Rapidzement | 2,5 |
| Titanweiß | 4 |
| Schiefer, fein | 5,5 |
| Portlandzement | 5,5 |
| Ultramarin | 6 |
| Weizenstärke | 6,5 |
| Kalomel I | 9,5 |
| Schiefer, grob | 13 |
| Graphit | 17 |
| Ocker | 22 |
| Holzkohle, fein | 23 |
| Kalkhydrat | 25 |
| Kartoffelstärke | 27 |
| Zinkstearat | 27 |
| Di-Kalziumphosphat | 45 |
| Ruß | 47 |
| Talkum | 57 |
| Aluminiumpulver | 66 |
| Holzkohle, grob | 85 |
| Lykopodium | 100 |

Um die bisher gefundenen Verhältnisse noch etwas näher aufzuklären, wurden noch folgende vier Versuchsreihen ausgeführt:

1. Es wurde das Stäubungsvermögen verglichen von vier Proben von kalziniertem Flint, die auf der Flintkugelmühle zerkleinert wurden, und zwar mit den Mahlzeiten 1, 3, 8 bzw. 25 Stunden. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle II und Fig. 3 hervor, und man sieht, wie das Stäubungsvermögen deutlich mit zunehmender Feinheit abnimmt.

Tabelle II.

| Stoffzeichnung | Mahlzeit Stunden | Stäubungsvermögen |
|---|---|---|
| 1 | 1,0 | 21 |
| 2 | 3,5 | 14 |
| 3 | 10 | 11 |
| 4 | 25 | 8 |

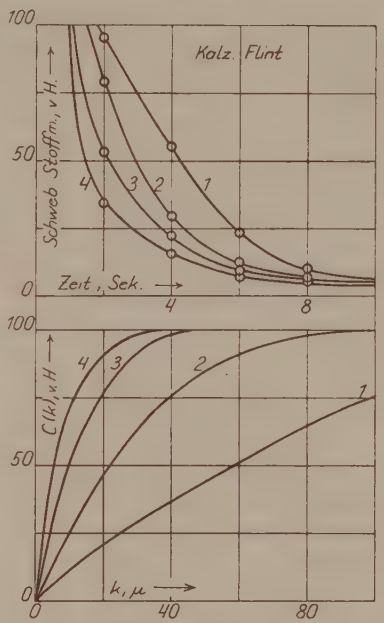



Fig. 3

2. Es wurde das Stäubungsvermögen verglichen von weiteren drei Proben von kalziniertem Flint, die als monodispers angesehen werden konnten, da eine jede von ihnen durch sechsmalige Schlämmung nach Atterberg sowohl von gröberen als auch von feineren Bestandteilen befreit worden war. Die Proben waren früher vom Verfasser für eine Untersuchung über die Gültigkeit des Stokes'schen Gesetzes bei nicht-kugelförmigen Teilchen hergestellt worden[1]), und die Ergebnisse sind in Tabelle III und Fig. 4 dargestellt. Wie man sieht, teilt sich das Produkt von kleinster Korngröße weit schwieriger als die beiden anderen in kleine Partikel auf. Ferner sieht man, daß bei allen drei Produkten zum Schluß erhebliche Mengen als Einzelkörner vorliegen, so daß das kleinere Stäubungsvermögen

Tabelle III.

| Stoffzeichnung | Korngröße $k$ in $\mu$ | Stäubungsvermögen |
|---|---|---|
| 1 | 22,8 | 68 |
| 2 | 16,1 | 83 |
| 3 | 11,3 | 45 |

[1]) Vgl. Andreasen, Kolloid-Z. 48, 175 (1929).

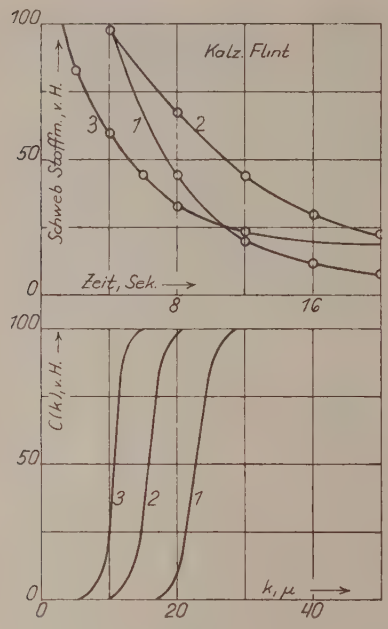


Fig. 4

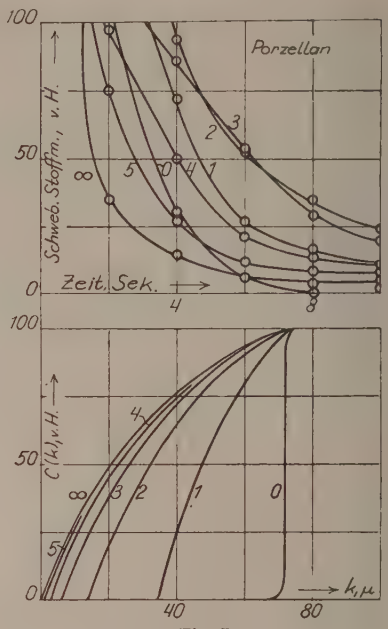


Fig. 5

des gröbsten im Vergleich mit dem mittleren auf die schnellere Sedimentation der gröberen Einzelkörner zurückzuführen ist.

3. Es wurde das Stäubungsvermögen einer Serie von 7 Proben von Porzellanscherben verglichen, die alle von demselben Produkt stammten. Dieses Produkt war auf der Flintkugelmühle derart zerkleinert worden, daß 40 v. H. ein Sieb mit der Maschenweite 80 $\mu$ passieren konnten. Die derart erhaltene Siebfraktion, d. h. von kleinerer Korngröße als 73 $\mu$, diente als Ausgangsmaterial für die ganze Reihe von zu untersuchenden Stoffproben, indem jedoch das mit 0 bezeichnete Produkt aus denjenigen Körnern bestand, welche das Sieb im Reinsiebungsaugenblick eben noch passierten. Dieses letztgenannte Produkt wurde vor der Untersuchung noch von anhaftendem Feinmehl durch Waschen befreit; es konnte also als rein monodispers von der Korngröße 73 $\mu$ angesehen werden. Die übrigen Produkte wurden alle aus dem Siebdurchgang hergestellt, indem jedes Produkt durch sechsmalige Schlämmung nach Atterberg von den feinen Anteilen befreit wurde. Die bei diesen Schlämmungen gewählten Kornscheiden betrugen 35, 14, 5,5, 2,2, 0,9 und 0,00 $\mu$. Das letzte Produkt wurde also überhaupt nicht von den feinen Anteilen befreit. Die bei der Untersuchung des Stäubungsvermögens gewonnenen Ergebnisse gehen aus Tabelle IV und Fig. 5 hervor. Wie man sieht, ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Stäubungsvermögen und dem Grade, in dem der Stoff von den feinen Anteilen befreit ist, vorhanden, so daß das größte Stäubungsvermögen zu finden ist bei einem Produkt, wo keine kleinere Korngröße als etwa 10 $\mu$ vorhanden ist.

Tabelle IV.

| Stoff-zeichnung | Untere Kornscheide $\mu$ | Stäubungs-vermögen |
|---|---|---|
| 0 | 73 | 4,8 |
| 1 | 35 | 26 |
| 2 | 14 | 50 |
| 3 | 5,5 | 52 |
| 4 | 2,2 | 21 |
| 5 | 0,9 | 12 |
| ∞ | 0,0 | 5,3 |

Ebenso wie bei den beiden früheren Versuchsreihen sieht man, daß Stoffe, die feine Anteile enthalten, eine größere Neigung zur Klumpenbildung zeigen. Bei den Stoffen 0, 1, 2 und 3 sieht man, daß eine ziemlich weitgehende Aufteilung in Einzelpartikel stattfindet.

4. Die auf diese Weise gefundenen Tatsachen gaben zu der vierten und letzten Versuchsreihe Veranlassung, bei der untersucht wurde, in welcher Weise das Stäubungsvermögen

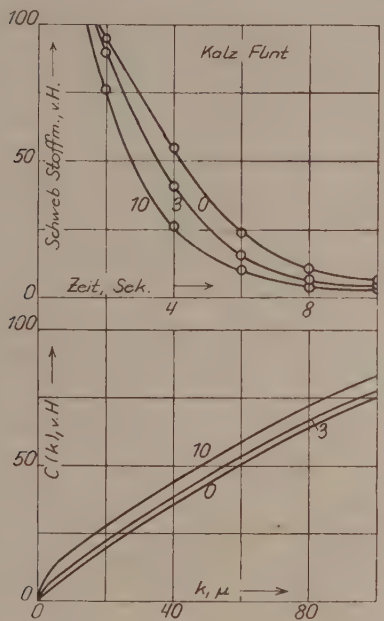


Fig. 6

sich durch Hinzufügung kleiner Stoffmengen von sehr großer Feinheit ändert. Es wurde das in der ersten Versuchsreihe benutzte Flintprodukt Nr. 1 verwendet, und die Untersuchung ging darauf aus zu bestimmen, wie sich das Stäubungsvermögen änderte, wenn kleine Mengen der früher untersuchten Schlämmkreide hinzugefügt wurden. Es wurde mit Mischungen mit 3 und 10 Proz. Kreidegehalt gearbeitet, wobei zu bemerken ist, daß die Kreide nicht allein zugemischt, sondern auch gründlich mit dem Finger in den Stoff eingerieben wurde. Die Ergebnisse gehen aus Tabelle V und Fig. 6 hervor, und, wie man sieht, bewirkt die Zugabe des feinen Stoffes eine Erniedrigung des Stäubungsvermögens, wie dies wohl zu erwarten war.

Tabelle V.

| Stoff-zeichnung | Kreidemenge v. H. | Stäubungs-vermögen |
|---|---|---|
| 1 | 0 | 22 |
| 2 | 3 | 16 |
| 3 | 10 | 9 |

Zusammenfassung.

Es wird der Begriff: Stäubungsvermögen der verschiedenen Stoffe aufgestellt und etwas näher beleuchtet, sowie eine Apparatur zur Festlegung dieser Stoffeigenschaft vorgeschlagen. Mit dem danach gebauten Meßgerät werden 40 Stoffe auf ihr Stäubungsvermögen untersucht, wobei diese Stoffe nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt und daher in verschiedene Versuchsreihen eingeordnet wurden. Es wird vorgeschlagen, jedem einzelnen Stoff eine Kennziffer für sein Stäubungsvermögen zu erteilen, und es wird gezeigt, wie dies Vermögen mit der Feinheitskennlinie des betreffenden Stoffes in Zusammenhang steht. Als besonders bemerkenswert wird hervorgehoben, daß bei einem gewöhnlichen, ungefähr zu Mehlfeinheit vermahlenen Stoff das Stäubungsvermögen mit wachsender Feinheit abnimmt, und daß eine starke Zunahme des Stäubungsvermögens eintritt, wenn bei einem solchen Stoff die feinsten Anteile entfernt werden. Es wird endlich versucht, die gefundenen Ergebnisse von einem physikalischen Gesichtspunkt aus zu erörtern.

---

*Mitteilung aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.*

# Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, III.

## Eine Bemerkung zum Entstehungsmechanismus der Dipoldoppelschicht und eine Deutung der Coehn'schen Regel.

***Von K. Kanamaru und T. Takada.*** (Eingegangen am 24. August 1938)

In der vorliegenden Arbeit wurden die Beziehungen zwischen dem $\zeta$-Potential eines festen Dielektrikums in einem flüssigen und den Eigenschaften bzw. der Konstitution der beiden begrenzenden Phasen an Hand der nicht nur von uns erhaltenen, sondern auch von einigen anderen Forschern früher berichteten Ergebnisse statistisch betrachtet und versucht, ihre theoretische Bedeutung in dieser Weise qualitativ zu erfassen. Diese Beziehung wurde auch durch eine empirische Gleichung ausgedrückt, die für alle ionenfreien Flüssigkeiten und festen Körper oder wenigstens für die zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten und eine feste Phase das Vorzeichen und die Größe des $\zeta$-Potentials gut anzugeben vermag.

## I. Eine qualitative Erfassung des Entstehungsmechanismus und der Struktur der Dipoldoppelschicht.

Man hat anzunehmen, daß die Entstehung der elektrokinetischen Phänomene, d. h. die Entstehung des $\zeta$-Potentials an der Grenzfläche einer festen Phase gegenüber einer flüssigen Phase, auf einer an der Grenzfläche gebildeten Ionen- bzw. Dipoldoppelschicht beruht, die aber ihren Ursprung in einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der die Atome oder Moleküle der beiden begrenzenden Phasen aufbauenden elektrischen Ladung hat.

Es bestehen folgende Möglichkeiten einer solchen Wechselwirkung:

a) Ion (auf der Oberfläche der festen Phase)—Ion (der flüssigen Phase)—Orientierung, z. B. AgJ in wässeriger $AgNO_3 + KJ$-Lösung; Kolloidelektrolyte in wässeriger Elektrolytlösung[1]).

b) Ion (auf der Oberfläche der festen Phase) — Dipol (der flüssigen Phase)—Orientierung, z. B. Kolloidelektrolyte in polarer Flüssigkeit (z. B. $H_2O$, $CH_3OH$).

c) Dipol (auf der Oberfläche der festen Phase) —Ion (der flüssigen Phase)—Orientierung, z. B. Zellulose in wässeriger Elektrolytlösung.

d) Dipol (auf der Oberfläche der festen Phase) —Dipol (der flüssigen Phase)—Orientierung, z. B. Zellulose oder deren Derivate oder im allgemeinen homopolare feste Substanzen in Wasser oder in organischer Flüssigkeit.

Zwar ist es noch unklar, in welchem Grade das $\zeta$-Potential durch die intermolekularen Kräfte zwischen polaren und dipollosen Molekeln bzw. Gruppen (also durch den Induktionseffekt eines dipollosen, aber polarisierbaren Moleküls im Felde eines Ions oder Dipols) oder zwischen dipollosen Molekeln bzw. Gruppen (Londonsche Dispersionskräfte) beeinflußt wird, aber es ist erfahrungsgemäß sehr wahrscheinlich, daß derartige intermolekulare Kräfte im Gegensatz zu den obengenannten elektrostatischen Kräften auf das $\zeta$-Potential einen viel kleineren Einfluß ausüben[2]).

Von den oben genannten Typen von Wechselwirkungsvorgängen führen die Kräfte vom Typus a und c zur Entstehung der Ionendoppelschicht und die vom Typus b und d zur Bildung der Dipoldoppelschicht, d. h. der aus Dipolen bestehenden Doppelschicht. Während die bisher entwickelten Doppelschichttheorien nur die Ionendoppelschicht behandelt haben[3]), ist die elektrische Doppelschicht vom zweiten Typus, d. h. die Dipoldoppelschicht, bis jetzt noch kaum theoretisch behandelt worden.

Für die elektrische Ladung einer festen Phase in organischen Flüssigkeiten, in der freie Ionen keine wesentliche Rolle spielen, muß die Dipoldoppelschicht der entscheidende Faktor sein.

Rein qualitativ läßt sich eine Analogie der beiden Doppelschichttypen in bezug auf ihre Struktur vermuten, wie sie durch Fig. 1 schematisch veranschaulicht wird.

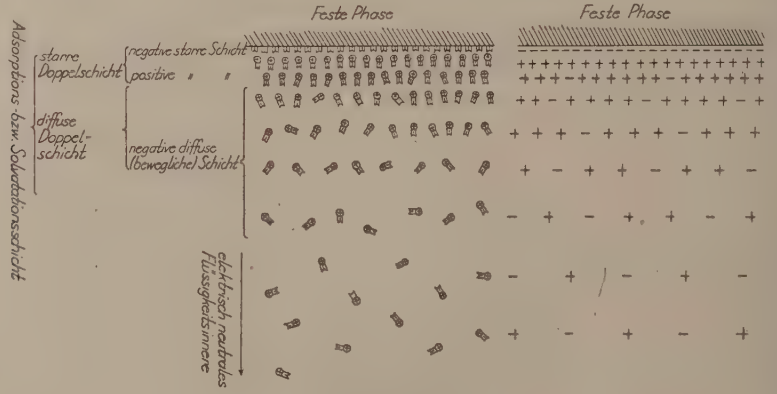



Fig. 1

[1]) L. Michaelis, The Effects of Ions in Colloidal Systems (1925), 30.

[2]) Vgl. K. Kanamaru und J. Chao, Kolloid-Z. **84**, 99 (1938).

[3]) G. Gouy, J. Physique et Radium (4) **9**, 457 (1910); O. Stern, Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924). Siehe auch H. Freundlich, Kapillarchemie **1**, 4.Aufl. (Leipzig 1930), 356ff. A. v. Buzágh, Kolloidik (Dresden 1936), 221.

Wenn eine feste Phase in eine flüssige Phase eingetaucht wird, ist die Oberfläche der festen Phase gegenüber der flüssigen (infolge der darauf befindlichen polaren Gruppen — wenn die feste Phase eine homöopolare Substanz ist — oder der dort dissoziiert befindlichen freien Ionen — wenn sie eine heteropolare Substanz ist —) elektrostatisch positiv oder negativ aufgeladen.

Nun werden die zur Ladung der Oberfläche entgegengesetzt geladenen Ionen der wässerigen Elektrolytlösung (Fig. 1a) durch das so entstehende elektrische Feld elektrostatisch angezogen, und es bildet sich die sog. starre Doppelschicht (Nernst'sche Doppelschicht). Ein Teil der Ionen der Lösung gelangt wegen ihrer thermischen Bewegung bis in das homogene Lösungsinnere hinein, wobei die mittlere elektrische Ladung kontinuierlich dem Nullpunkt zustrebt. Diese Ladungsverteilung bezeichnet Gouy als diffuse Doppelschicht.

Auf ganz analoge Weise werden Dipole einer Flüssigkeit durch das elektrische Feld der festen Phase elektrostatisch angezogen, und es bildet sich an der festen Wand auch eine starre Doppelschicht, und zwar so, daß sich die Dipole der Flüssigkeit mit ihrem zur Ladung der Oberfläche entgegengesetzt geladenen Pol nach dem Feld hin gerichtet orientiert lagern.

Wie die Ionendoppelschicht nicht als ein Plattenkondensator (eine starre Doppelschicht), sondern im Sinne von Gouy[4]) als eine diffuse Doppelschicht angesehen werden muß, so ist auch hier zu vermuten, daß diese Dipolhülle nicht eine einfache monomolekulare starre Schicht, sondern eine diffuse polymolekulare Doppelschicht darstellt.

Dabei nimmt von der aus ganz regelmäßig orientierten Flüssigkeitsdipolen bestehenden starren Schicht aus, welche durch das elektrische Feld der Grenzfläche elektrostatisch dicht angezogen wird, die Flüssigkeitsdichte der Solvatschicht allmählich gegen das Flüssigkeitsinnere hin, welches aus den in idealem Unordnungszustande, d. h. in freier und thermischer Bewegung befindlichen Flüssigkeitsdipolen besteht, ab, somit ihre Beweglichkeit zu, und der geordnete Zustand der Dipole geht auch allmählich verloren.

Bei den elektrokinetischen Erscheinungen bleibt die starre Schicht unbeweglich, die Bewegung der Flüssigkeit erfolgt also nicht gegen die feste Grenzfläche und somit nicht gegen die innere Belegung der Nernst'schen Doppelschicht, sondern gegen die an der Grenzfläche festgehaltene Flüssigkeitsschicht. Das $\zeta$-Potential ist also nicht die Potentialdifferenz der starren Doppelschicht, sondern der diffusen Doppelschicht (s. Fig. 1).

Wenn man nun ein Kation mit einem mit seinem positiven Pol nach dem Feld hin gerichteten gut orientierten Dipol und die nach dem Flüssigkeitsinnern hin abnehmende (bzw. zunehmende) Dichte der Kationen (bzw. Anionen) mit abnehmendem Orientierungsgrad der Dipole zum Vergleich heranzieht, so ist eine qualitative Analogie zwischen den beiden Doppelschichttypen leicht einzusehen.

Bei der Ionendoppelschicht ist, wie bekannt, das $\zeta$-Potential wesentlich erstens durch die Ladung und Dichte der Ionen in der diffusen Doppelschicht und zweitens durch die Dicke der Doppelschicht bestimmt.

Diese Schichtdicke ist aber auch von der Konzentration der Ionen abhängig; denn mit zunehmender Elektrolytkonzentration wird die Dichte der Ionen sowohl in der unbeweglichen Schicht, wie auch in der diffusen Schicht vergrößert und das Gefälle der Ionendichte in der diffusen Schicht allmählich nach der Grenzfläche hin gedrückt, so daß die Entfernung der beweglichen Schicht von der unbeweglichen, also die Dicke der Doppelschicht verringert wird. Diese Erscheinungen, die Zunahme der Ionendichte und die Abnahme der Schichtdicke, treten in ihrer Wirkung auf das $\zeta$-Potential miteinander in Wettbewerb, so daß sich ein Maximum des $\zeta$-Potentials bei einer gewissen Konzentration der Lösung zeigt. Diese Verhältnisse sind durch die Stern'sche Theorie verständlich gemacht worden.

Da man so annehmen muß, daß die Bildung einer Dipoldoppelschicht nichts anderes als der Solvatationsvorgang und diese Doppelschicht die sog. Solvathülle (Doppelhülle) ist, muß sich die Dicke der Dipoldoppelschicht während des Solvatationsvorganges zeitlich vergrößern. So müßte man dabei, wenn man nur den Effekt der zunehmenden Schichtdicke berücksichtigt, eine zeitliche Erhöhung des $\zeta$-Potentials erwarten, was aber in der Tat bei lyophilen Kolloiden nicht der Fall ist.

Wie der eine der Autoren mit einem anderen Mitarbeiter früher erwähnt hat[5]), kann die zeitliche Erniedrigung des $\zeta$-Potentials beim fortschreitenden Solvatationsvorgang eines solchen

[4]) Siehe G. Gouy, zit. Fußnote 3.

[5]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936); K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 87 (1937); K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).

lyophilen Kolloides auf folgende Weise befriedigend erklärt werden:

Beim Solvatationsvorgang, wobei die Oberfläche der festen Phase bereits durch eine dicke aus orientierten Dipolen bestehende Solvatschicht umhüllt wird, entfernt sich mit der Zeit die Grenzfläche der starren Schicht gegenüber der beweglichen Schicht von dem elektrischen Feld der Oberfläche der festen Phase; demzufolge wird die bei der Strömungspotentialmessung an der genannten Grenzfläche erfolgende elektrische Deformation (der elektrokinetische Effekt) immer schwächer, so daß das durch die relative Bewegung der beweglichen Schicht gegenüber der fixierten Schicht verursachte Strömungspotential, also auch das $\zeta$-Potential, kleiner wird.

Das $\zeta$-Potential einer lyophilen festen Phase gleich nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit ist aber, wie von uns schon öfters erwähnt wurde, ein empfindliches Maß für die Solvatationstendenz der festen Phase gegenüber der Flüssigkeit, wie auch für die Solvatationsfähigkeit für die betreffende Phase — was man freilich erwarten darf, wenn man bedenkt, daß die Bildung einer Dipoldoppelschicht nichts anderes als der Solvatationsvorgang ist.

Da das $\zeta$-Potential eine Grenzflächeneigenschaft ist, an der nicht nur die Eigenschaften der flüssigen Phase, sondern auch die der festen Phase beteiligt sind, muß man zur Diskussion des $\zeta$-Potentials auch die Eigenschaften der festen Phase berücksichtigen. Wir wollen jedoch vorläufig von diesem Problem absehen und uns zuerst der statischen Betrachtung der Beziehung zwischen dem $\zeta$-Potential einer bestimmten festen Phase gegenüber verschiedenen Flüssigkeiten und den Flüssigkeitseigenschaften zuwenden.

## II. Die Beziehung zwischen dem $\zeta$-Potential einer festen Phase (des Glases) in Kontakt mit organischen Flüssigkeiten und dem Dipolmoment $\mu$, dem Molekularvolumen $V$ und dem daraus berechneten Wert des $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ der Flüssigkeiten.

Es ist, wie oben erwähnt wurde, mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß für den elektrostatischen Effekt eines Dipols sein Dipolmoment $\mu$ ein Maß bildet und daß sich seine Dichte in der diffusen Dipoldoppelschicht mit zunehmendem Molekularvolumen $V$ vermindert — daß sie jedoch bei den zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten in umgekehrtem Verhältnis zu letzterem steht, wenn man andere die Orientierung des Dipols bestimmende Faktoren, die sich mit zunehmendem $M.V.$ verändern müssen (z. B. thermische Bewegung, Assoziationstendenz der Dipole miteinander usw.) außer acht läßt.

Dabei läßt sich auch erwarten, daß mit zunehmendem Molekularvolumen, besonders bei den zu einer homologen Reihe zugehörigen Flüssigkeitsdipolen, mit zunehmender Kettenlänge die Dicke der Doppelschicht zunimmt. Anderseits liegt aber die Vermutung nahe, daß sich mit steigendem Molekularvolumen bzw. zunehmender Kettenlänge der Dipole die Grenzfläche (starre Schicht/bewegliche Schicht) von dem elektrischen Feld der Oberfläche der festen Phase tiefer in das Flüssigkeitsinnere hinein entfernt, so daß die bei der Flüssigkeitsströmung an der genannten Grenzfläche erfolgende elektrische Deformation immer geschwächt wird.

Nach diesen Überlegungen könnte man im

Tabelle I. Beziehung zwischen dem Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ und dem $\zeta$-Potential.

| Art der Flüssigkeit | $\left(\frac{M}{\delta \cdot N} \cdot 10^{23}\right) = V$ ccm | $\mu \cdot 10^{-8}$ $e \cdot s \cdot \varepsilon$ | $\mu/V \cdot 10^{-4}$ | $\zeta$-Potential in mV |
|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | 6,675 | 1,64 | 2,46 | 90 |
| Äthylalkohol | 9,631 | 1,63 | 1,69 | 73 |
| Propylalkohol | 12,33 | 1,53 | 1,24 | 24 |
| Butylalkohol | 15,09 | 1,62 | 1,07 | 9,0 |
| Amylalkohol | 17,83 | 1,62 | 0,91 | 6,4 |
| Isopropylalkohol | 12,68 | 1,78 | 1,40 | 64 |
| Isubutylalkohol | 15,32 | 1,72 | 1,12 | 44 |
| Isoamylalkohol | 17,98 | 1,76 | 0,98 | 35 |
| Azeton | 12,10 | 2,70 | 2,23 | 53 |
| Methyläthylketon | 14,63 | 2,79 | 1,91 | 14 |
| Diäthylketon | 17,37 | 2,79 | 1,61 | 7,7 |
| Methylpropylketon | 17,19 | 2,72 | 1,57 | 4,3 |
| Äthylenglykol | 9,23 | 1,50 | 1,63 | 63 |
| Äthylenbromid | 14,21 | 1,35 | 0,95 | 57 |
| Äthylenchlorid | 12,91 | 0,88 | 0,68 | 38 |
| Chloroform | 13,23 | 1,05 | 0,79 | 7,5 |
| Bromoform | 14,35 | 1,00 | 0,697 | 8,8 |
| Nitrobenzol | 16,82 | 3,90 | 2,32 | 34 |
| Anilin | 15,03 | 1,55 | 1,03 | 22 |
| Chlorbenzol | 16,77 | 1,60 | 0,954 | 20 |
| Brombenzol | 16,91 | 1,60 | 0,946 | 20 |
| Toluol | 17,54 | 0,51 | 0,291 | 3,7 |
| Benzol | 14,67 | 0,06 | 0,409 | 1,0 |
| Wasser | 2,978 | 1,70 | 5,71 | 51 |
| Äthyläther | 14,77 | 1,20 | 8,817 | 3,7 |
| Essigsäure | 9,443 | | | 14 |
| Hexan | 21,53 | 0,0 | 0,00 | 0,06 |
| Dioxan | 14,06 | 0,0 | 0,00 | $<0.0014$ |
| Schwefelkohlenst. | 9,55 | 0,06 | 0,00 | 0,01 |
| Tetrachlorkohlenst. | 15,91 | 0,00 | 0,00 | 0,05 |

großen und ganzen erwarten, daß der Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ für das $\zeta$-Potential einer bestimmten festen Phase gegenüber den zu einer homologen Reihe gehörigen organischen Flüssigkeiten ein qualitatives Maß bildet.

Nun werden wir an Hand der von uns[6]) und Imai[7]) früher erhaltenen Ergebnisse für das $\zeta$-Potential des Glases untersuchen, ob diese Erwartung zutrifft oder nicht.

Wie aus Tabelle I ersichtlich ist, ist eine schöne Symbasie zwischen dem $\zeta$-Potential und dem Wert für $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ erkennbar.

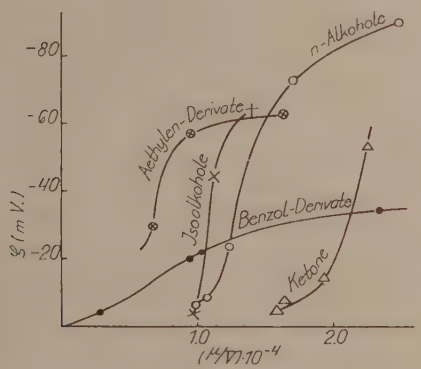



Fig. 2

Wie Fig. 2 zeigt, in der diese Beziehung graphisch dargestellt ist, hat die $\zeta$-$\left(\frac{\mu}{V}\right)$-Kurve im allgemeinen eine S-förmige Gestalt. In Anbetracht der Erscheinung, daß bei den zu einer homologen Reihe zugehörigen Flüssigkeiten, deren Dipolmomente einander beinahe gleich sind, die Assoziationstendenz der Dipole mit abnehmender Molekulargröße verstärkt wird, ist zu erwarten, daß man bei einer stark polaren Flüssigkeit mit beträchtlicher Assoziationstendenz einen etwas kleineren Wert für das $\zeta$-Potential erhält, als man nach dem berechneten $\left(\frac{\mu}{V}\right)$-Wert vermuten kann, da der von uns verwendete $\mu$-Wert nicht den des assoziierten Moleküls, sondern den bei unendlicher Verdünnung darstellt.

Einen extremen Fall sieht man bei Wasser, welches unter vielen Flüssigkeiten einen der höchsten $\frac{\mu}{V}$-Werte (5,75) zeigt, in dem das $\zeta$-Potential des Glases aber nur 50 mV beträgt.

Es wurde nun versucht, den Zusammenhang zwischen dem Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ und dem $\zeta$-Potential durch eine empirische Gleichung auszudrücken. Trägt man log $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ gegen log $\zeta$ auf, so erhält man, wie Fig. 3 zeigt, je eine Gerade für jede homologe Reihe, mit Ausnahme der stark polaren Flüssigkeiten mit bedeutender Assoziationstendenz (z. B. Wasser, Methylalkohol oder Nitrobenzol).

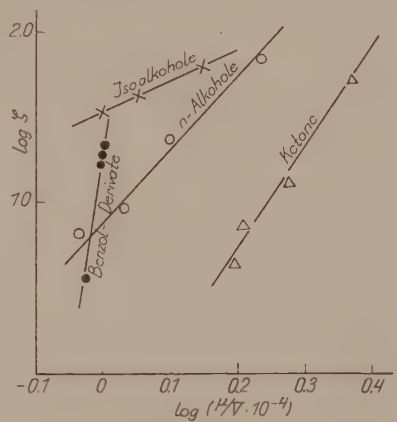



Fig. 3

So ergibt sich die Gleichung

$$\zeta = A\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{4}\right)^{B},$$

in der $A$ und $B$ charakteristische Konstanten für jede der homologen Reihen sind.

Berechnet man $A$ und $B$ nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man für

| | $A$ | $B$ |
|---|---|---|
| Norm. Alkohole | 8,07 | 4,47 |
| Isoalkohole | 36,3 | 1,684 |
| Ketone | 0,369 | 6,024 |
| Benzolderivate | 21,1 | 1,401 |

## III. Die allgemeinen Beziehungen zwischen dem $\zeta$-Potential einer festen Phase in Kontakt mit organischer Flüssigkeit und den dielektrischen Eigenschaften sowohl der festen wie auch der flüssigen Phase.

Da das $\zeta$-Potential eine Grenzflächeneigenschaft ist, an der sowohl die Eigenschaften der flüssigen, wie auch die der festen Phase beteiligt

[6]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288, 294 (1938).
[7]) S. Imai, Bull. Inst. physic. chem. Res. Tokio **13**, 368 (1934).

sind, muß man zur Diskussion des $\zeta$-Potentials, wie oben erwähnt wurde, auch die Eigenschaften der festen Phase in Betracht ziehen.

Obzwar die Coehn'sche Regel[8]) durchaus nicht eine für jedes System allgemein gültige und theoretisch begründete Regel ist, so hat sie doch insofern ihre Bedeutung, daß sie bei der Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche nicht nur die D.K. der Flüssigkeit, sondern auch die der festen Phase berücksichtigt, und daß sich der nach ihr errechnete Wert des $\zeta$-Potentials oft dem experimentell erhaltenen Wert symbat zeigt, wenigstens was den absoluten Wert betrifft.

Durch Umgestaltung der Coehn'schen Regel $\frac{\zeta D}{\zeta_0 D_0} = \frac{D - D_g}{D_0 - D_g}$ erhält man $\zeta_f = -\zeta_g = k\left(1 - \frac{D_g}{D}\right)$, wobei $\zeta_f$ das $\zeta$-Potential einer Bezugsflüssigkeit, $\zeta_g$ das der festen Phase, aus welcher die Kapillare besteht, $D_g$ die Dielektrizitätskonstante dieser Phase, $D$ die der Flüssigkeit und $k$ eine Konstante bedeutet. Daß der absolute Wert $\left(1 - \frac{D_g}{D}\right)$ oft ein qualitatives Maß für das $\zeta$-Potential darstellt, ist schwierig erklärbar.

Wir können auf diese Frage noch keine definitive Antwort geben; es soll jedoch eine Deutung versucht werden.

1. Wenn jede der beiden begrenzenden Phasen unpolar ist, sind die jede der beiden Phasen aufbauenden Molekeln an der Grenzfläche durch die sog. London'schen Dispersionskräfte verknüpft; da dabei keine Bildung der Dipoldoppelschicht zu erwarten ist, muß das $\zeta$-Potential gleich Null sein, was in der Tat der Fall ist (z. B. der Fall, wenn Kautschuk in Benzol eingetaucht wird). In diesem Falle ist die Coehn'sche Regel ziemlich gut brauchbar, da die Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen beide sehr klein und beinahe gleich sind.

2. Wenn eine der beiden begrenzenden Phasen unpolar ist, sind die jede der Grenzphasen bildenden Molekeln durch den Induktionseffekt eines dipollosen, aber polarisierbaren Moleküls im Feld eines Dipols verknüpft.

a) Das System polare feste Phase—unpolare flüssige Phase.

Dabei erregt das elektrische Feld der Oberfläche der polaren festen Phase in den dipolfreien Molekeln der flüssigen Phasen Dipole, die dann angezogen werden. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß eine durch einen solchen Induktionseffekt erregte Dipoldoppelschicht für den elektrokinetischen Effekt keine wesentliche Rolle spielt. In der Tat beobachtet man bei einem solchen System nur ein sehr kleines $\zeta$-Potential (z. B. wenn Zellulose oder Glas in Benzol eingetaucht wird, vgl. Tabelle II).

b) Das System unpolare feste Phase—polare flüssige Phase.

Dabei werden die dipollosen Oberflächenmolekeln an der Grenzfläche durch das Feld des Dipols der flüssigen Phase polarisiert, die dann elektrostatisch angezogen werden. Auch dabei läßt sich vermuten, daß in der so entstehenden Dipoldoppelschicht die Dichte der Dipole nicht so groß und ihr Orientierungsgrad sehr niedrig ist, so daß die bei der Flüssigkeitsströmung an der Grenzfläche erfolgende Deformation nicht groß genug ist, um einen deutlichen elektrokinetischen Effekt zu erzeugen. Da dabei die intermolekularen Assoziationskräfte zwischen den Dipolmolekeln untereinander im Gegensatz zu den zwischenmolekularen Kräften, die zwischen den Grenzflächenmolekeln der festen Phase und denen der flüssigen Phase auftreten, vergleichsweise viel stärker sein müssen, werden die Dipolmolekeln untereinander unter Bildung von Molekularaggregaten (Assoziaten) verkettet werden. In der Tat ist auch bei einem solchen System nur ein sehr kleines $\zeta$-Potential bemerkbar (z. B. wenn Kautschuk in Wasser eingetaucht wird).

Sowohl bei System (a) wie auch (b) ist die Coehn'sche Regel in keiner Weise gültig, da man ihr zufolge eigentlich gerade bei derartigen Systemen etwas höhere $\zeta$-Potentiale erwarten müßte, da dabei große Unterschiede in den dielektrischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe, also der Dielektrizitätskonstanten vorliegen. Hier sieht man also einen typischen Fall, in dem sich starke Abweichungen von dieser Regel zeigen (vgl. Tabelle II).

3. Wenn jede der beiden begrenzenden Phasen polar ist, sind die jede der beiden Phasen aufbauenden Molekeln durch die starken Dipol-Dipol-Kräfte elektrostatisch verknüpft, so daß eine stabile und dicke Dipoldoppelschicht (Solvathülle) an der Grenzfläche gebildet wird.

a) Wenn dabei die Dipoleigenschaften (Dipolmoment, Molekulargestalt und -größe usw.) einander ziemlich ähnlich sind, ist mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten, daß eine innige und feste Verkettung der Molekeln der beiden Phasen ineinander unter starker Erniedrigung der freien Energie erfolgt. Obwohl dabei eine sehr dicke und feste Dipolhülle (Solvathülle) entsteht, ist ein starker elektrokinetischer Effekt nicht zu

[8]) Coehn und Raydt, Ann. Physik (4) **30**, 777 (1909); siehe auch H. Freundlich, loc. cit. S. 362).

erwarten, weil dabei eine aus orientierten Dipolen zusammengesetzte anisotropische, also eine elektrisch heterogene Struktur der Dipoldoppelschicht nicht zu erwarten ist. Man könnte auch daran denken, daß die Beweglichkeit der Dipoldoppelschicht so klein ist oder die Grenzfläche der starren Schicht gegenüber der beweglichen Schicht sich so weit von dem elektrischen Feld der Oberfläche der festen Phase entfernt, daß bei der Flüssigkeitsströmung an der Grenzfläche keine große elektrische Deformation erfolgt.

Jedenfalls muß das $\zeta$-Potential bei einem solchen System sehr klein sein. Rein qualitativ ist in diesem Falle eine Gültigkeit der Coehnschen Regel zu erwarten, wenn die Annahme richtig ist, daß die Dielektrizitätskonstanten der beiden Phasen auch tatsächlich ihre dielektrischen Eigenschaften repräsentieren.

Da aber diese Annahme im allgemeinen nicht richtig ist, indem nämlich für das $\zeta$-Potential auch andere Dipoleigenschaften (z. B. Dipolmoment, Volumen und Gestalt des Moleküls usw.) eine große Rolle spielen, so kommen des öfteren auch Fälle vor, in denen sich starke Abweichungen von dieser Regel zeigen.

Aus Mangel an bekannten Daten können keine passenden Beispiele dafür gegeben werden. Möglicherweise könnte als Beispiel dafür der Fall gelten, wenn ein stark polares Kolloid in eine derartige Flüssigkeit eingetaucht wird, in der das Kolloid eine starke Lyophilität, also eine starke Solvatationstendenz zeigt, und zwar wenn das Solvatationsgleichgewicht erreicht ist (z. B. wenn Nitrozellulose, deren Stickstoffgehalt 12,8 beträgt, in Methylalkohol eingetaucht wird[9]) ).

b) Wenn sich bei derartigem System die beiden begrenzenden Phasen in ihren dielektrischen Eigenschaften stark unterscheiden, also eine der Phasen ziemlich stark polar und die andere nur mäßig polar ist, ist im allgemeinen zu erwarten, daß ein ziemlich hohes $\zeta$-Potential entsteht, und zwar um so höher, je stärker dieser Unterschied ist: denn es muß dabei wegen des großen Unterschiedes in den Dipoleigenschaften der beiden begrenzenden Phasen an der Grenzfläche eine anisotropische, also elektrisch stark heterogene Struktur der Dipoldoppelschicht entstehen und die Beweglichkeit der Doppelschicht bei der Flüssigkeitsströmung so groß sein, bzw. die Grenzfläche der starren Schicht gegenüber der beweglichen muß sich so dicht an dem starken elektrischen Feld der festen Phase befinden, daß die bei der Flüssigkeitsströmung erfolgende elektrische Deformation, d. h. der elektrokinetische Effekt groß ist. Da sich demgemäß vermuten läßt, daß die Beweglichkeit der Doppelschicht um so größer ist, bzw. die Entfernung der genannten Grenzfläche von der festen Wand um so kleiner ist, je stärker der Unterschied der beiden Phasen bezüglich ihrer Dipoleigenschaften ist, so kann man erwarten, daß sich das $\zeta$-Potential um so mehr erhöht, je stärker diese Verschiedenheit steigt.

Nach der obigen Überlegung ist also auch in diesem Falle zu erwarten, daß der Wert $\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ dem absoluten Wert des $\zeta$-Potentials symbat ist unter der Annahme, daß die dielektrischen Eigenschaften jeder der beiden Phasen im großen und ganzen durch ihre Dielektrizitätskonstante repräsentiert werden kann.

Wenn sich in den dielektrischen Eigenschaften ein starker Unterschied zwischen den beiden begrenzenden Phasen bemerkbar macht, besonders wenn man noch dazu dieses Verhältnis für jede homologe Flüssigkeitsreihe untersucht, so wird wohl die Annahme richtig sein, daß der Wert $\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ für das $\zeta$-Potential einer festen Phase gegenüber den zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten wenigstens ein qualitatives Maß ist, da dabei einige der das $\zeta$-Potential bestimmenden Faktoren einander sehr ähnlich sind (z.B. Molekulargestalt) oder sich mit zunehmender Molekulargröße, also mit abnehmender Dielektrizitätskonstante regelmäßig verändern (z. B. molekulare Kettenlänge, $\left(\frac{\mu}{V}\right)$-Wert usw.), so daß man mit dem stark hervortretenden Wert $\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ die Verschiedenheit der beiden Phasen bezüglich ihrer dielektrischen Eigenschaften gut repräsentieren kann.

In der Tat trifft für jede homologe Reihe gerade bei einem solchen System die Coehn'sche Regel am besten zu, soweit der absolute Wert in Frage kommt. Als ein Beispiel dafür können die Systeme Glas gegenüber organischen zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten angeführt werden (siehe Tabelle II und Fig. 4).

Es ist dabei auch ein Mittelzustand denkbar, wobei die feste Phase sehr schwach polar und die flüssige Phase ziemlich stark polar ist. Wenn dabei die Verschiedenheit in den dielektrischen Eigenschaften zwischen den beiden begrenzenden Phasen sehr stark ist, verhält sich das System wie Typus 2b; wenn diese Verschiedenheit nicht so groß ist, verhält es sich wie Typus 3, und zwar je

[9]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 48 (1938).

nach dieser Verschiedenheit wie 3a oder 3b. Ein schönes Beispiel hierfür sehen wir, worauf in der nachfolgenden Mitteilung näher eingegangen werden wird, bei Schwefel. Schwefel, der wie bekannt sehr schwach polar ist, verhält sich wie Typus 2b, wenn er in eine stark polare Flüssigkeit wie Wasser oder Methylalkohol eingetaucht ist, und wie Typus 3, wenn er in schwächer polare Flüssigkeiten wie die höheren Alkohole eingetaucht ist, und zwar in der Weise, daß das $\zeta$-Potential um so höher ist, je größer die oben erwähnte Verschiedenheit, je stärker also die Polarität des Alkohols oder je niedriger seine Stellung in der homologen Reihe ist.

Tabelle II. $\zeta$-Werte des Glases in organischen Flüssigkeiten.

| Art der Flüssigkeit | $D$ | $D-D_g$ | $(D-D_g)/D$ | $\zeta$ (mV) |
|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | 31,2 | 24,2 | 0,7756 | 90 |
| Äthylalkohol | 25,8 | 18,8 | 0,7372 | 72 |
| Propylalkohol | 22,2 | 15,2 | 0,6846 | 24 |
| Butylalkohol | 19,2 | 12,2 | 0,6354 | 9 |
| Amylalkohol | 16,0 | 9,0 | 0,5625 | 6,4 |
| Isopropylalkohol | 26,0 | 19,0 | 0,7303 | 64 |
| Isobutylalkohol | 20,0 | 13,0 | 0,6500 | 44 |
| Isoamylalkohol | 16,3 | 9,3 | 0,6705 | 35 |
| Azeton | 21,5 | 14,5 | 0,6744 | 53,2 |
| Methyläthylketon | 17,8 | 10,8 | 0,6067 | 14,0 |
| Diäthylketon | 17,0 | 10,0 | 0,5882 | 7,7 |
| Methylpropylketon | 15,1 | 8,1 | 0,5364 | 4,3 |
| Äthylenglykol | 41,2 | 33,2 | 0,8300 | 63 |
| Äthylenbromid | 4,87 | —3,13 | —0,4106 | 57 |
| Äthylenchlorid | 10,4 | 2,4 | 0,2912 | 30 |
| Chloroform | 5,17 | —1,8 | —0,3481 | 7,5 |
| Bromoform | 4,51 | —2,5 | —0,5543 | 8,8 |
| Nitrobenzol | 36,45 | 30,45 | 0,835 | 34 |
| Anilin | 7,31 | 1,3 | 0,175 | 22 |
| Chlorbenzol | 5,61 | —0,4 | —0,0713 | 20 |
| Brombenzol | 5,2 | —0,8 | —0,154 | 20 |
| Toluol | 2,35 | —3,65 | —1,55 | 3,7 |
| Benzol | 2,28 | —3,72 | —1,65 | 1,0 |
| Äther | 4,37 | —2,6 | —0,5949 | 3,7 |
| Essigsäure | 6,4 | —0,6 | —0,094 | 18 |
| Wasser | 81 | 74 | 0,914 | 51 |
| Hexan | 1,87 | 5,13 | —2,74 | 0,00 |
| Dioxan | 2,1 | 4,9 | —2,33 | 0,00 |
| Schwefelkohlenstoff | — | — | — | 0,01 |
| Tetrachlorkohlenst. | 2,24 | 4,76 | —2,13 | 0,00 |

Jedenfalls hat zwar die Coehn'sche Regel insofern ihre Bedeutung, daß sie bei der Betrachtung der dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche nicht nur die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit, sondern auch die der festen Phase berücksichtigt, aber sie hat in dem Punkte eine Schwäche, daß sie mit der Dielektrizitätskonstante allein die dielektrischen Eigenschaften der begrenzenden Phasen darzustellen versucht.

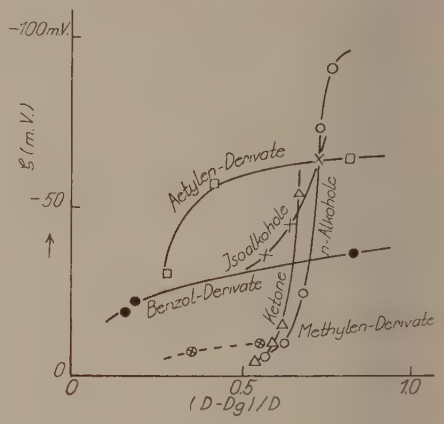


Fig. 4

Unter der Annahme, daß nicht nur der durch die Coehn'sche Regel gegebene Faktor $\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$, sondern auch der oben erwähnte Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$, jedes für sich seinen eigenen Einfluß auf das $\zeta$-Potential ausübt, haben die Autoren den Versuch gemacht, den Zusammenhang zwischen den dielektrischen Eigenschaften $D$, $D_g$, $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ der beiden begrenzenden Phasen und dem $\zeta$-Potential an der Grenzfläche durch eine empirische Formel auszudrücken.

Trägt man $\log \zeta$—$\log \left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ gegen $\log \left(\frac{\mu}{V}\right)$ auf, so erhält man, wie Fig. 5 zeigt, je eine Gerade

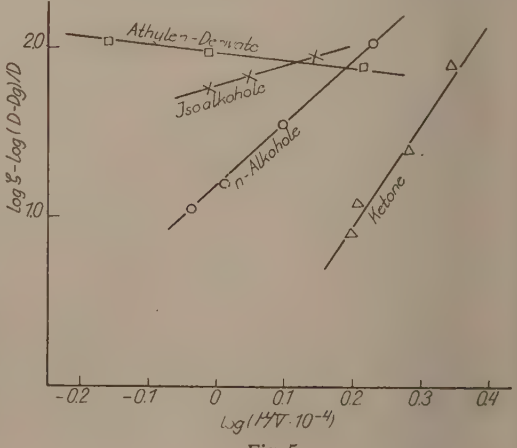


Fig. 5

für jede homologe Reihe. So ergibt sich die Gleichung

$$\zeta - k\left(\frac{D-D_g}{D}\right)\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^A.$$

Berechnet man $k$ und $A$ nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man für

| | $k$ | $A$ |
|---|---|---|
| n. Alkohole | 1,342 | 4,014 |
| Isoalkohole | 61,38 | 1,059 |
| Ketone | 0,504 | 6,138 |
| Äthylenderivate | 94,79 | —0,367 |

In der vorangehenden Arbeit[10]) haben wir mitgeteilt, daß der Zusammenhang zwischen dem $\zeta$-Potential des Glases gegenüber den Flüssigkeitsgemischen Äthylalkohol—Wasser, Azeton—Wasser und Dioxan—Wasser variierender Zusammensetzung und den dielektrischen Eigenschaften $D$, $D_g$ und $P_{12}$ (Molekularpolarisation des Gemisches) durch die empirische Gleichung

$$\zeta = 10^m\,(D - D_g)\,P^n$$

gut ausgedrückt wird, worin die Konstanten $m$ und $n$ für alle Systeme einander beinahe gleich sind:

| | $m$ | $n$ |
|---|---|---|
| Azeton—Wasser | —2,200 | 1,5182 |
| Alkohol—Wasser | —1,908 | 1,5066 |
| Dioxan—Wasser | —2,000 | 1,5350 |

Es soll nun die Deutung dieser Gleichung unter Berücksichtigung der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Beziehungen versucht werden.

Das Dipolmoment wird im allgemeinen durch die Beziehung

$$\mu = k_1\sqrt{(P_2 - P_0)\,T},\ (k_1 = 0{,}0127\cdot 10^{-18})$$

ausgedrückt, wobei $P_2$ die Molekularpolarisation, $P_0$ die Molekularrefraktion, $T$ die absolute Temperatur und $k$ eine Konstante bedeutet. Bei den Systemen, auf die die obengenannte Gleichung anzuwenden war, war erstens der Wert $(P_2-P_0)/P_2$ für die Dipolmolekeln, die sich, wie vermutet, an der Bildung der Dipolschicht beteiligen, ungefähr konstant, wie Tabelle III zeigt.

Tabelle III.

| | $P_2$ | $P_0$ | $P_2-P_0$ | $(P_2-P_0)/P_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 17,39 | 3,66 | 13,73 | 0,785 |
| $C_2H_5OH$ | 51,80 | 12,71 | 39,09 | 0,754 |
| $CH_3COCH_3$ | 63,27 | 16,05 | 47,22 | 0,746 |

[10]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, zit. in Fußnote 6.

Zweitens wird für jede Komponente der Gemische zwischen den Werten $(D—D_g)$ und $V$ die ungefähre Beziehung $(D—D_g)\cdot V^k$ = konstant $(k = 1{,}16)$ gefunden und demgemäß erhält man aus der Gleichung $\zeta = 10^m\,(D—D_g)P^n$ die Beziehung $\zeta$ = konst. $(\mu)^l/V^k$ ($l$ = eine Konstante). Dies spricht für folgendes: da in der für das obengenannte Gemisch beliebiger Zusammensetzung gültigen Gleichung die Konstanten $m$ und $n$ für alle Gemische beinahe gleich sind, ist diese Gleichung auch für alle reinen Flüssigkeiten in gleicher Weise gültig; nun bedeutet die Gleichung $\zeta = 10^m\,(D—D_g)\,P^n$, wie aus der durch Umgestaltung dieser Gleichung erhaltenen Beziehung $\zeta = k\,(\mu)^l/V^k$ ersichtlich ist, daß das $\zeta$-Potential der polaren Phase (des Glases) gegenüber derartigen polaren Flüssigkeiten mit zunehmendem Dipolmoment bzw. abnehmendem Molekularvolumen zunimmt. Wir haben oben erwähnt, daß gerade die mit dieser Gleichung etwas ähnliche Beziehung $\zeta = k\left(\frac{\mu}{V}\right)^A$ für viele polare Flüssigkeiten gültig ist. Unter der plausiblen Annahme, daß die Gleichung $\zeta = k\left(\frac{\mu}{V}\right)^A$ theoretisch besser begründet ist und daß die Beziehungen $(D—D_g)\cdot V^k$ = konstant und $(P_2—P_0)/P_2$ = konstant nur empirisch sein können, kann man nicht ohne weiteres erwarten, daß die Gleichung $\zeta = 10^m\,(D—D_g)\,P^n$ auch für verschiedene polare Flüssigkeiten gültig ist. Da man bei Flüssigkeitsgemischen variierender Zusammensetzung dasjenige Maß nicht genau weiß, womit man die das $\zeta$-Potential wesentlich bestimmenden dielektrischen Eigenschaften darstellen kann (z. B. den Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ bei einer homologen Reihe zugehörigen Flüssigkeiten), so läßt sich dafür nur schwer eine noch besser theoretisch begründete Gleichung aufstellen.

## Zusammenfassung.

1. Eine Analogie zwischen dem Ionendoppelschicht- und Dipoldoppelschichttypus in bezug auf ihre Struktur wird schematisch veranschaulicht, indem man ein Kation mit einem mit seinem positiven Pol nach dem Feld der festen Phase hin gerichteten gut orientierten Dipol und die nach dem Flüssigkeitsinneren mit abnehmendem Orientierungsgrad der Dipole hin abnehmende (bzw. zunehmende) Dichte der Kationen (bzw. Anionen) zum Vergleich heranzieht.

2. Es wurde die Folgerung abgeleitet, daß der Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ für das $\zeta$-Potential einer bestimmten

festen Phase gegenüber organischen zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten ein qualitatives Maß bildet. Dies wurde an Hand der experimentellen Ergebnisse für das $\zeta$-Potential des Glases bestätigt, und zwar der Zusammenhang zwischen dem Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ und dem $\zeta$-Potential durch die Gleichung

$$\zeta = A\left(\frac{\mu}{V}\right)^B$$

ausgedrückt, worin $A$ sowie B Konstanten bedeuten.

3. Es wurde theoretisch abgeleitet,

a) daß die Coehn'sche Regel in keiner Weise gültig ist, wenn eine der beiden begrenzenden Phasen unpolar ist, und

b) daß der Wert $\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$, in dem $D$ die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase und $D_g$ die der festen Phase bedeutet, für das $\zeta$-Potential der festen Phase gegenüber den zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten wenigstens ein qualitatives Maß ist, mit anderen Worten, die Coehn'sche Regel rein qualitativ gültig ist (soweit der absolute Wert in Frage kommt), wenn jede der beiden begrenzenden Phasen polar ist.

4. Der Zusammenhang zwischen dem $\zeta$-Potential einer festen Phase gegenüber einer homologen Reihe zugehörigen organischen Flüssigkeiten und den dielektrischen Eigenschaften, $D$, $D_g$ und $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ der beiden begrenzenden Phasen wird durch die empirische Gleichung

$$\zeta = k\left(\frac{D-D_g}{D}\right)\cdot\left(\frac{\mu}{V}\right)^m$$

gut ausgedrückt, worin $k$ sowie $m$ Konstanten bedeuten.

---

*Mitteilung aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.*

# Untersuchungen über das elektrokinetische Potential, IV.

## Über das elektrokinetische Potential des Schwefels gegenüber Alkoholen.

*Von K. Kanamaru und T. Takada.* (Eingegangen am 24. August 1938)

### Einleitung.

In den vorangehenden Arbeiten haben wir zur experimentellen Untersuchung des $\zeta$-Potentials als feste Phase nur ziemlich stark polare Materialien (z. B. Zellulose und deren Derivate, Glas) benutzt. Nun wollen wir in der vorliegenden Arbeit Versuchsergebnisse über die $\zeta$-Potentiale des als typisch schwach polare Substanz bekannten Schwefels in verschiedenen Alkoholen mitteilen und die Resultate auf Grund der Theorie über die Lyophilität der festen Phase des einen der Verfasser (Kanamaru) sowie der in der vorangehenden Arbeit erwähnten Betrachtung über den Entstehungsmechanismus des $\zeta$-Potentials deuten.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Vorrichtung zur Messung des $\zeta$-Potentials.

Zur Messung des $\zeta$-Potentials diente die früher mitgeteilte Anordnung und als Elektrometer zur Messung des Strömungspotentials ein Tetrodenelektrometer[1]).

[1]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).

#### 2. Die Herstellung des Diaphragmas für die Strömungspotentialzelle.

Der reinste, im Handel erhältliche Schwefel wurde einmal umgeschmolzen, nach der Abkühlung pulverisiert und der Siebsichtung unterworfen. Die auf diese Weise erhaltenen Schwefelkörner der Teilchengröße von 0,05 mm sowie von 0,5 mm wurden in Schwefelkohlenstoff eingetaucht; diese getränkten Pulver wurden dann in eine am Rande plan geschliffene Glasröhre vom Durchmesser von 18 mm und der Länge von 15 mm eingepackt und schließlich der Trocknung unterworfen. Die Körner wurden dann vorsichtig so weit erhitzt, daß sie an der Oberfläche stellenweise miteinander verschmolzen. Das so erhaltene Schwefeldiaphragma wurde, um es möglichst vollständig ionenfrei zu machen, nach gründlichem Waschen mit Wasser elektrodialysiert. Die Widerstandskapazität des aus den Schwefelkörnern der Teilchengröße 0,05 mm bestehenden Diaphragmas war 6,128 und des der größeren Körnergröße 6,638.

#### 3. Die angewandten Lösungsmittel.

a) Die Reinigung der Lösungsmittel. Die im Handel befindlichen reinsten Präparate

Tabelle I.

| | Methylalkohol | Äthylalkohol | n. Propylalkohol | n. Butylalkohol |
|---|---|---|---|---|
| Viskositätskoeffizient ($\eta$) | 0,00597 | 0,01221 | 0,0223 | 0,0292 |
| Dielektrizitätskonstante ($D$) | 31,2 | 25,8 | 22,2 | 19,2 |

| | Benzylalkohol | Wasser | i. Propylalkohol | i. Butylalkohol | i. Amylalkohol |
|---|---|---|---|---|---|
| Viskositätskoeffizient ($\eta$) | 0,05582 | 0,01005 | 0,0241 | 0,0403 | 0,0480 |
| Dielektrizitätskonstante ($D$) | 13,0 | 80,37 | 18,62 | 16,68 | 16,3 |

der anzuwendenden organischen Flüssigkeiten wurden nach üblichem Verfahren gereinigt. Sie wurden jeweils sofort nach der Reinigung für das Experiment benutzt. So wurden außer destilliertem Wasser angewandt:

| | Sdp. in °C 760 mm |
|---|---|
| Methylalkohol | 64,44 |
| Äthylalkohol | 78,30 |
| n. Propylalkohol | 97,07 |
| i. Propylalkohol | 82,30 |
| n. Butylalkohol | 117,70 |
| i. Butylalkohol | 108,9 |
| i. Amylalkohol | 133,0 |
| Benzylalkohol*) | (206) |

*) Hierfür wurde das reinste Präparat von Kahlbaum benutzt.

b) Die Eigenschaften der Lösungsmittel. Als Werte für die Dielektrizitätskonstanten $D$ sowie für die Viskositätskoeffizienten $\eta$ bei 20° C wurden die in den International Critical Tables und den Landolt-Boernstein'schen Physikalisch-Chemischen Tabellen angegebenen Zahlen benutzt. Sie sind in der oben stehenden Tabelle I zusammengestellt.

## 4. Die Messung des Strömungspotentials und die Ausrechnung des Wertes für das $\zeta$-Potential.

Nach 7—8maliger Messung des Strömungspotentials $H$ bei verschiedenen Drucken $P$ und des Widerstandes der Zelle wurde das $\zeta$-Potential in der schon früher erwähnten Weise aus den durchschnittlichen Ergebnissen des Wertes $\left(\frac{H}{P}\right)$ und der spez. Leitfähigkeit $\varkappa_s$ nach der Smoluchowski-Helmholtz'schen Gleichung berechnet. Wenn $H$ und $\zeta$ in Millivolt, $P$ in cm Quecksilbersäule und $\varkappa_s$ in reziproken Ohm ausgedrückt werden, so erhält man für $\zeta$

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s.$$

An einigen Beispielen sei die Ausrechnung des Wertes für das $\zeta$-Potential an Hand der experimentellen Ergebnisse erläutert (Tabelle II).

Tabelle II.

| Versuch Nr. | Druck $P$ (cmHg) | Strömungspotential $H$ (mV) | $H/P$ (mV/cmHg) |
|---|---|---|---|
| 1. Flüssigkeit: Wasser (25 Std. nach dem Eintauchen), Temp. $=20°C$; $\eta=0{,}01005$; $D=80{,}37$; $\varkappa_s=1{,}276\cdot10^{-6}$. | | | |
| 1 | 1,84 | 369,0 | 201,1 |
| 2 | 1,59 | 321,2 | 202,0 |
| 3 | 1,38 | 282,7 | 205,0 |
| 4 | 1,20 | 250,4 | 208,7 |
| 5 | 1,80 | 354,9 | 196,9 |
| 6 | 1,56 | 313,6 | 200,9 |
| 7 | 1,17 | 239,2 | 201,8 |
| 8 | 1,88 | 369,7 | 196,3 |
| 9 | 1,64 | 319,8 | 195,4 |
| 10 | 1,30 | 266,9 | 205,0 |
| 11 | 1,12 | 230,3 | 206,4 |
| | | Durchschnitt (—) | 201,6 |
| $\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8\ \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s = -27{,}3$ mV. | | | |
| 2. Flüssigkeit: Methylalkohol (22 Std. 45 Min. nach dem Eintauchen), Temp. $=20°C$; $\eta=0{,}000597$; $D=31{,}2$; $\varkappa_s=4{,}677\cdot10^{-5}$. | | | |
| 1 | 2,87 | 4,487 | 1,566 |
| 2 | 2,39 | 4,066 | 1,700 |
| 3 | 1,97 | 3,388 | 1,724 |
| 4 | 2,94 | 4,898 | 1,667 |
| 5 | 2,49 | 4,360 | 1,748 |
| 6 | 2,06 | 3,488 | 1,690 |
| 7 | 2,94 | 4,615 | 1,568 |
| 8 | 2,49 | 4,524 | 1,816 |
| 9 | 2,77 | 4,817 | 1,740 |
| 10 | 2,05 | 3,791 | 1,854 |
| 11 | 2,35 | 4,359 | 1,858 |
| 12 | 1,98 | 3,462 | 1,750 |
| | | Durchschnitt (—) | 1,725 |
| $\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s = -13{,}09$ mV. | | | |

| Versuch Nr. | Druck $P$ (cmHg) | Strömungspotential $H$ (mV) | $H/P$ (mV/cmHg) |
|---|---|---|---|
| 3. Flüssigkeit: n. Propylalkohol (5 Std. n. d. Eint.) Temp. $=20°C$; $\eta=0{,}0223$; $D=22{,}2$; $\varkappa_s=4{,}870\cdot10^{-7}$. | | | |
| 1 | 1,87 | 151,0 | 80,6 |
| 2 | 1,58 | 135,0 | 85,3 |
| 3 | 1,34 | 115,0 | 83,1 |
| 4 | 1,14 | 92,8 | 81,3 |
| 5 | 0,96 | 83,0 | 86,2 |
| 6 | 2,00 | 160,0 | 80,2 |
| 7 | 1,67 | 148,0 | 88,5 |
| 8 | 1,43 | 117,0 | 81,8 |
| 9 | 1,24 | 102,0 | 82,1 |
| 10 | 1,08 | 94,2 | 87,6 |
| 11 | 1,83 | 135,0 | 73,8 |
| 12 | 1,58 | 118,0 | 74,6 |
| 13 | 1,36 | 101,0 | 70,4 |
| 14 | 1,15 | 90,3 | 78,6 |
| 15 | 0,96 | 79,2 | 82,4 |
| | | Durchschnitt (—) 81,4 | |
| $\zeta = 8{,}476\cdot10^{8}\cdot\eta/D\cdot H/P\cdot\varkappa_s = -33{,}7$ mV. | | | |
| 4. Flüssigkeit: Isobutylalkohol (2 Std. 40 Min. nach dem Eintauchen), Temp. $=20°C$; $\eta=0{,}0403$; $D=16{,}68$; $\varkappa_s=8{,}499\cdot10^{-8}$. | | | |
| 1 | 1,74 | 585,0 | 335,4 |
| 2 | 1,27 | 439,4 | 344,9 |
| 3 | 0,99 | 293,3 | 295,7 |
| 4 | 0,79 | 233,3 | 295,3 |
| 5 | 1,93 | 765,8 | 396,4 |
| 6 | 1,50 | 475,1 | 316,3 |
| 7 | 1,19 | 449,1 | 377,1 |
| 8 | 0,94 | 369,6 | 394,0 |
| 9 | 0,72 | 306,8 | 429,9 |
| 10 | 1,72 | 623,5 | 362,1 |
| 11 | 1,32 | 461,4 | 350,3 |
| 12 | 1,05 | 369,3 | 351,4 |
| 13 | 0,79 | 307,2 | 389,8 |
| | | Durchschnitt (—) 354,3 | |
| $\zeta = 8{,}476\cdot10^{8}\cdot\eta/D\cdot H/P\cdot\varkappa_s = -61{,}7$ mV. | | | |

## Experimentelle Ergebnisse.

Die auf diese Weise an verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Ergebnisse für das $\zeta$-Potential sind in Tabelle III zusammengestellt. Um die Übersicht für die zeitliche Veränderung des $\zeta$-Potentials in verschiedenen Flüssigkeiten zu geben, sind die Ergebnisse in Fig. 1—3 graphisch dargestellt.

## Diskussion der Ergebnisse.

### 1. Das $\zeta$-Potential des Schwefels in Wasser.

Wie aus Fig. 1, in die zum Vergleich auch die Ergebnisse für das $\zeta$-Potential des Glases miteingetragen worden sind, ersichtlich ist, ist das $\zeta$-Potential des Schwefels wesentlich kleiner als das des Glases. In der vorangehenden Arbeit[2])

[2]) K. Kanamaru und T. Takada, „Untersuchungen über das elektrokinetische Potential. III". Kolloid-Z. **86**, 77 (1938).

Tabelle III.

| Zeit nach dem Eintauchen des Diaphragmas | $\varkappa_s$ (mho) | $H/P$ (mV/cmHg) | $\zeta$ (mV) |
|---|---|---|---|
| A. Flüssigkeit: Wasser ($\eta = 0{,}01005$; $D = 80{,}37$). | | | |
| 1 Std. 20 Min. | $1{,}286\cdot10^{-6}$ | —210,6 | —28,7 |
| 22 „ | $1{,}281\cdot10^{-6}$ | —201,5 | —27,4 |
| 25 „ 40 Min. | $1{,}276\cdot10^{-6}$ | —201,6 | —27,3 |
| B. Methylalkohol ($\eta = 0{,}00597$; $D = 31{,}2$). | | | |
| 50 Min. | $4{,}902\cdot10^{-5}$ | —1,68 | —13,4 |
| 1 Std. 40 „ | $4{,}750\cdot10^{-5}$ | —1,78 | —13,7 |
| 2 „ 40 „ | $4{,}714\cdot10^{-5}$ | —1,78 | —13,6 |
| 22 „ 0 „ | $4{,}678\cdot10^{-5}$ | —1,74 | —13,2 |
| 22 „ 45 „ | $4{,}677\cdot10^{-5}$ | —1,73 | —13,1 |
| C. Äthylalkohol ($\eta = 0{,}01221$; $D = 25{,}8$). | | | |
| 1 Std. 10 Min. | $2{,}482\cdot10^{-6}$ | —46,8 | —46,6 |
| 2 „ 10 „ | $2{,}385\cdot10^{-6}$ | —46,0 | —44,0 |
| 21 „ 0 „ | $2{,}408\cdot10^{-6}$ | —45,7 | —44,2 |
| 24 „ 0 „ | $2{,}439\cdot10^{-6}$ | —44,9 | —43,9 |
| D. n. Propylalkohol ($\eta = 0{,}0223$; $D = 22{,}2$). | | | |
| 1 Std. 0 Min. | $4{,}258\cdot10^{-7}$ | —122 | —44,1 |
| 3 „ 30 „ | $4{,}376\cdot10^{-7}$ | —104 | —38,6 |
| 4 „ 0 „ | $4{,}698\cdot10^{-7}$ | —90,1 | —36,1 |
| 5 „ 0 „ | $4{,}870\cdot10^{-7}$ | —81,4 | —33,7 |
| 24 „ 20 „ | $4{,}674\cdot10^{-7}$ | —83,3 | —33,2 |
| 26 „ 20 „ | $4{,}906\cdot10^{-7}$ | —80,0 | —33,4 |
| E. n. Butylalkohol ($\eta = 0{,}0292$; $D = 19{,}2$). | | | |
| 1 Std. 20 Min. | $5{,}362\cdot10^{-7}$ | —56,9 | —39,2 |
| 3 „ 0 „ | $5{,}569\cdot10^{-7}$ | —50,4 | —36,2 |
| 20 „ 20 „ | $5{,}437\cdot10^{-7}$ | —46,8 | —32,8 |
| 21 „ 30 „ | $5{,}606\cdot10^{-7}$ | —43,1 | —31,2 |
| F. Benzylalkohol ($\eta = 0{,}05582$; $D = 13{,}0$). | | | |
| 1 Std. 0 Min. | $2{,}228\cdot10^{-6}$ | —0,6449 | —5,23 |
| 2 „ 25 „ | $2{,}514\cdot10^{-6}$ | —0,2944 | —5,69 |
| 22 „ 0 „ | $2{,}709\cdot10^{-6}$ | —0,2731 | —2,69 |
| 26 „ 30 „ | $2{,}645\cdot10^{-6}$ | —0,2028 | —2,00 |
| G. Isopropylalkohol ($\eta = 0{,}0241$; $D = 18{,}62$). | | | |
| 0 Std. 55 Min. | $2{,}231\cdot10^{-7}$ | —283,1 | —69,7 |
| 1 „ 40 „ | $2{,}230\cdot10^{-7}$ | —274,5 | —69,3 |
| 19 „ 30 „ | $2{,}276\cdot10^{-7}$ | —276,9 | —69,3 |
| 24 „ 50 „ | $2{,}262\cdot10^{-7}$ | —266,1 | —66,0 |
| H. Isobutylalkohol ($\eta = 0{,}0403$; $D = 16{,}68$). | | | |
| 0 „ 30 „ | $7{,}509\cdot10^{-8}$ | —437,4 | —64,3 |
| 2 „ 40 „ | $8{,}499\cdot10^{-8}$ | —354,3 | —61,7 |
| 3 „ 40 „ | $9{,}118\cdot10^{-8}$ | —295,8 | —55,2 |
| 22 „ 50 „ | $9{,}676\cdot10^{-8}$ | —262,7 | —52,1 |
| 24 „ 0 „ | $10{,}17\cdot10^{-8}$ | —253,6 | —52,7 |
| I. Isoamylalkohol ($\eta = 0{,}0480$; $D = 16{,}3$). | | | |
| 1 Std. 0 Min. | $1{,}216\cdot10^{-7}$ | —179,0 | —54,3 |
| 2 „ 10 „ | $1{,}186\cdot10^{-7}$ | —171,4 | —50,8 |
| 3 „ 40 „ | $1{,}213\cdot10^{-7}$ | —168,5 | —51,0 |
| 22 „ 0 „ | $1{,}199\cdot10^{-7}$ | —170,3 | —51,0 |
| 22 „ 30 „ | $1{,}190\cdot10^{-7}$ | —171,8 | —51,0 |

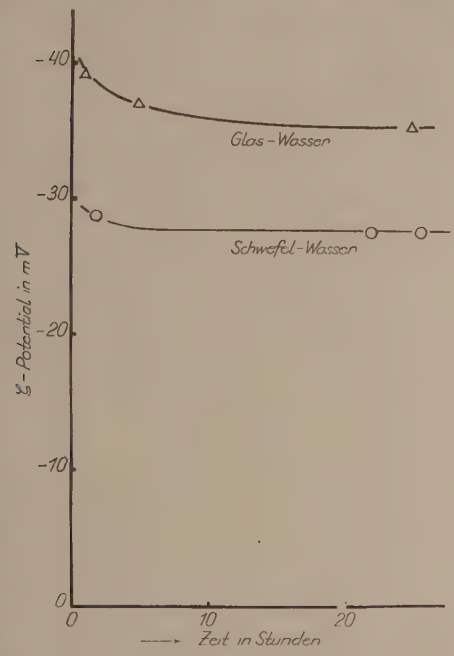



Fig. 1

haben die Autoren aus einer theoretischen Betrachtung gefolgert, daß das ζ-Potential für die Grenzfläche unpolare feste Phase/polare flüssige Phase im allgemeinen klein sein muß und daß das ζ-Potential für die Grenzfläche, deren beide begrenzende Phasen polar sind, im allgemeinen, wenn sich die beiden begrenzenden Phasen voneinander in ihren dielektrischen Eigenschaften (z. B. der Dielektrizitätskonstante) stark unterscheiden, hoch ist, und zwar um so höher, je stärker diese Verschiedenheit ist.

Da bekanntlich der Schwefel mit der Dielektrizitätskonstante von 4,7 eine typisch schwach polare Substanz ist und das Glas mit der Dielektrizitätskonstante von 7,0 eine etwas stärkere polare Substanz darstellt, deren Dielektrizitätskonstanten aber viel kleiner als die des zur ζ-Potentialmessung als Bezugsflüssigkeit angewandten Wassers sind, kann man aus der obigen Ableitung die obengenannten Ergebnisse für die ζ-Potentiale des Schwefels sowie des Glases in Wasser natürlich erwarten.

Für ein System nach Art der Grenzfläche Schwefel/Wasser trifft also die Coehn'sche Regel nicht zu, da man nach ihr eigentlich gerade bei derartigen Systemen etwas höhere ζ-Potentiale erwarten müßte.

Den Grund dafür, daß Schwefel im Vergleich mit Glas mit der Zeit etwas schwächere Erniedrigung des ζ-Potentials zeigt, kann man nach der Theorie des einen der Verfasser[3]) (Kanamaru) gut deuten.

Nach dieser Theorie soll im allgemeinen der Wert $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$ ein Maß für die Solvatationskapazität der festen Phase sein, wobei $\zeta_0$ das anfängliche ζ-Potential und $\zeta_\infty$ dessen Grenzwert bedeutet. Nun ist Schwefel, wie bekannt, eine typisch hydrophobe Substanz, während Glas eine ziemlich stark hydrophile Substanz ist. Wie man nach dieser Theorie voraussagen kann, ist der Wert $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$ beim Schwefel viel kleiner als beim Glas, wie die Tabelle IV zeigt.

Tabelle IV.

| | $\zeta_0$ | $\zeta_\infty$ | $\zeta_0 - \zeta_\infty$ | $(\zeta_0 - \zeta_\infty)\zeta_\infty$ |
|---|---|---|---|---|
| Glas | 39,25 | 35,19 | 4,06 | 10,3 |
| Schwefel | 28,7 | 27,3 | 1,4 | 4,8 |

2. Das ζ-Potential des Schwefels in Alkoholen.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, liegt das ζ-Potential des Schwefels in n. Alkoholen, mit Ausnahme von dem in Methylalkohol, um so höher, je kleiner die Kohlenstoffkette des Alkohols ist. Diese Ergebnisse kann man nach der in der vorangehenden Mitteilung abgeleiteten Folgerung[4]) erwarten, wenn man daran denkt, daß die Polarität des Alkohols, wie man aus den Werten der D. K.

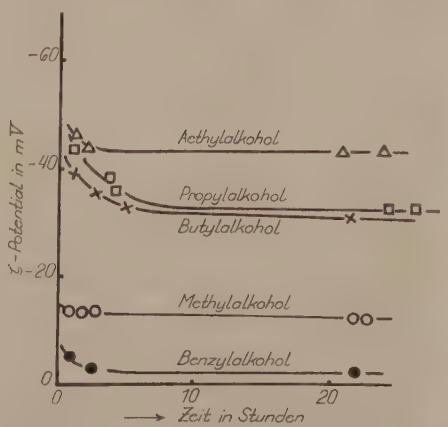



Fig. 2

[3]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936); K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937); K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).

[4]) Siehe Fußnote 2.

schließen kann, um so schwächer ist, je höher der Alkohol ist. Nach dieser Ableitung müßte bei einem System (schwach polare feste Phase/ziemlich stark polare flüssige Phase) das $\zeta$-Potential um so höher sein, je stärker die Verschiedenheit in den dielektrischen Eigenschaften (z. B. der D. K.) der beiden begrenzenden Phasen ist.

Rein qualitativ trifft in diesem Falle die Coehn'sche Regel ziemlich gut zu.

Das abnorme Verhalten von Methylalkohol kann man auch nach der damals gegebenen Folgerung[5]) gut deuten.

Da nämlich Methylalkohol im Gegensatz zu dem schwach polaren Schwefel so stark polar ist, daß die Dichte der Dipole in der an der Grenzfläche entstehenden Doppelschicht nicht so groß und ihr Orientierungsgrad sehr niedrig ist, reicht die bei der Flüssigkeitsströmung an der Grenzfläche erfolgende Deformation nicht aus, um einen starken elektrokinetischen Effekt zu erzeugen. Einen derartigen Fall haben wir auch beim System Schwefel/Wasser gesehen.

Nun wenden wir uns der Interpretation der Ergebnisse für die zeitliche Veränderung des $\zeta$-Potentials zu.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, erniedrigt sich das $\zeta$-Potential des Schwefels in Alkoholen um so stärker, je höher der Alkohol, mit anderen Worten je schwächer seine Polarität ist. Berechnet man den Wert $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$, so sieht man, wie aus der folgenden Tabelle V ersichtlich ist, daß dieser Wert nach der obigen Reihenfolge zunimmt.

Tabelle V.

| | $\{(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0\} \cdot 100$ |
|---|---|
| Methylalkohol . . . . | 2,2 |
| Äthylalkohol . . . . . | 6,8 |
| n. Propylalkohol . . . | 23,0 |
| n. Butylalkohol . . . . | 20,0 |
| Benzylalkohol . . . . | 54,0 |

Unter der plausiblen Annahme, daß die Lyophilität des schwach polaren Schwefels gegenüber Alkoholen um so stärker wird, je höher der Alkohol ist[6]), je schwächer polar er also ist, kann man die obigen Ergebnisse nach der Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru) über die Lyophilität gut erklären.

[5]) Siehe Fußnote 2.

[6]) In der Tat quillt, wie eine einfache Beobachtung zeigt, Schwefel in höheren Alkoholen (wie Benzylalkohol oder Butylalkohol) stärker als in Methyl- oder Äthylalkohol.

### 3. Das $\zeta$-Potential des Schwefels in Isoalkoholen.

Das $\zeta$-Potential des Schwefels in Isoalkoholen ist, wie aus Fig. 3 hervorgeht, etwas höher als das

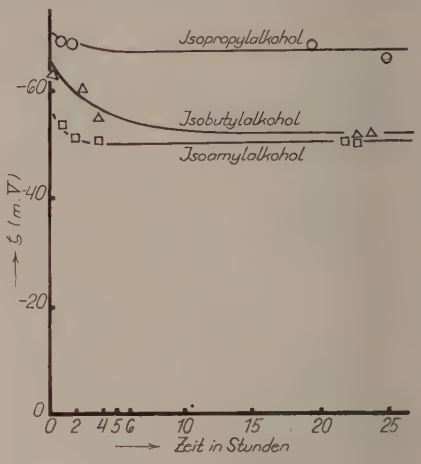



Fig. 3

in den betreffenden n. Alkoholen, und zwar um so höher, je größer das Molekulargewicht ist; das Potential erniedrigt sich auch dabei mit der Zeit im allgemeinen um so schneller, je höher der Alkohol ist. Diese Ergebnisse lassen sich auch in der oben erwähnten Weise erklären.

### 4. Die Beziehung zwischen dem $\zeta$-Potential und den dielektrischen Eigenschaften der beiden begrenzenden Phasen.

In der vorangehenden Arbeit haben wir gefolgert, daß der Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ [in dem $\mu$ das Dipolmoment, $V$ das Molekularvolumen des Flüssigkeitsmoleküls bedeutet] für das $\zeta$-Potential einer festen Phase gegenüber einer zu einer homologen Reihe gehörigen organischen Flüssigkeit ein — wenigstens qualitatives — Maß darstellen muß.

Wie aus Fig. 4, in die zum Vergleich auch die Ergebnisse für das $\zeta$-Potential des Glases miteingetragen worden sind, hervorgeht, ist in der Tat eine schöne Symbasie zwischen dem $\zeta$-Potential des Schwefels in Alkoholen und dem Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ erkennbar — wobei nur der Alkohol mit höchstem $\left(\frac{\mu}{V}\right)$-Wert, d. h. Methylalkohol, eine Ausnahme von dieser Beziehung bildet.

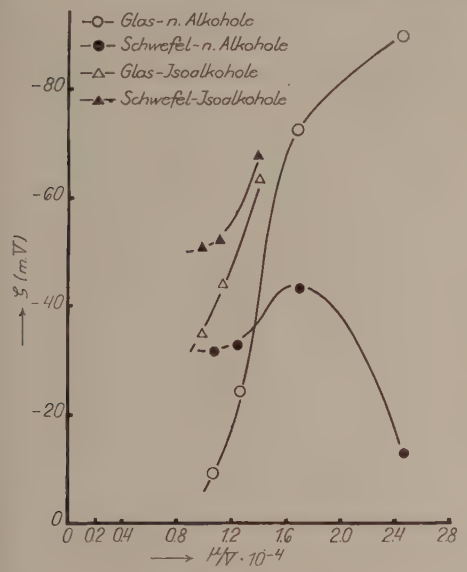



Fig. 4

Das abnorme Verhalten von Methlyalkohol kann man in der oben erwähnten Weise in Anbetracht der Wechselbeziehung der dielektrischen Eigenschaften der beiden begrenzenden Phasen erklären. Oder man könnte auch daran denken, daß bei einer stark polaren Flüssigkeit mit beträchtlicher Assoziationstendenz, wie bei Methylalkohol, ein $\zeta$-Potential von etwas kleinerem Wert entsteht, als man aus dem berechneten $\left(\frac{\mu}{V}\right)$-Wert schließen kann, da der von uns verwendete $\left(\frac{\mu}{V}\right)$-Wert nicht den des assoziierten Moleküls, sondern den bei unendlicher Verdünnung darstellt. Jedenfalls muß wohl die Polarität des Methylalkohols im Gegensatz zu der des schwach polaren Schwefels zu stark sein, um eine stabile Dipoldoppelschicht (Solvatschicht) an der Grenzfläche bilden zu können, so daß die Dipolmolekeln durch intermolekulare Assoziationskräfte untereinander unter Bildung von Assoziaten verknüpft werden.

5. Die empirischen Formeln für die Beziehung zwischen dem $\zeta$-Potential und den dielektrischen Eigenschaften der beiden begrenzenden Phasen.

Es wurde untersucht, ob die gleiche Beziehung

$$\zeta = a\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^{b}$$

oder

$$= k\left(\frac{D-D_g}{D}\right)\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^{A},$$

die, wie wir in der vorangehenden Arbeit gefunden haben, für das $\zeta$-Potential des Glases gegenüber verschiedenen zu einer homologen Reihe gehörigen Flüssigkeiten gültig ist, auch eine entsprechende Anwendung auf Alkohole gestattet.

Trägt man also $\log\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)$ oder $\log\zeta - \log\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ gegen $\log\zeta$ auf (s. Tabelle VI und VII), so erhält man, wie Fig. 5 und 6 zeigt,

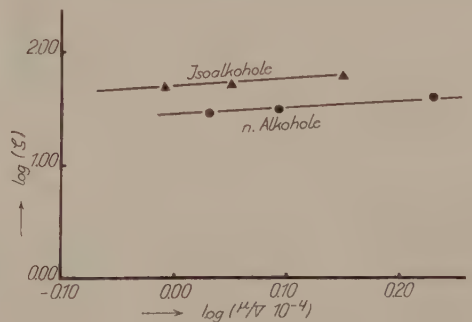



Fig. 5

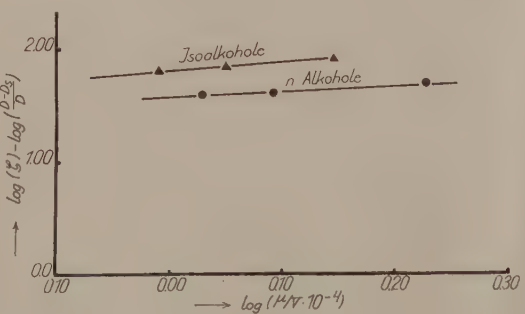



Fig. 6

je eine Gerade für jede homologe Reihe der n. Alkohole sowie der i. Alkohole, mit Ausnahme von Methylalkohol. Daraus ergibt sich, daß auch dem $\zeta$-Potential des Schwefels in n. Alkoholen sowie i. Alkoholen die Formel $\zeta = a\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^{b}$ sowie $\zeta = k\left(\frac{D-D_g}{D}\right)\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^{A}$ gut entspricht.

Tabelle VI.

| Art der Flüssigkeit | $\zeta$ (mV) | $\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)$ | log $\zeta$ | log $\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| Äthylalkohol . . . | 43,8 | 1,69 | 1,6415 | 0,2279 |
| n. Propylalkohol . . | 33,1 | 1,24 | 1,5198 | 0,0937 |
| n. Butylalkohol . . | 31,9 | 1,07 | 1,5038 | 0,0294 |
| Isopropylalkohol . . | 67,9 | 1,40 | 1,8319 | 0,1461 |
| Isobutylalkohol . . | 52,4 | 1,12 | 1,7193 | 0,0492 |
| Isoamylalkohol . . | 50,9 | 0,972 | 1,7069 | —0,0492 |

Tabelle VII.

| Art der Flüssigkeit | log $\zeta$ | log $\{(D - D_g)/D\}$ | log $\zeta$ — log $\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ | log $\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| Äthylalkohol . . . | 1,6415 | 1,9269 | 1,7146 | 0,2279 |
| n. Propylalkohol . . | 1,5198 | 1,9137 | 1,6061 | 0,0934 |
| n. Butylalkohol . . | 1,5978 | 1,8986 | 1,6052 | 0,0294 |
| Isopropylalkohol . . | 1,8319 | 1,8950 | 1,9369 | 0,1461 |
| Isobutylalkohol . . | 1,7193 | 1,8809 | 1,8384 | 0,0492 |
| Isoamylalkohol . . | 1,7067 | 1,8777 | 1,8290 | —0,0092 |

Berechnet man die charakteristischen Konstanten $a$ und $b$ oder $k$ und $A$ für jede der homologen Reihen nach der Methode der kleinsten Quadrate, so erhält man für

| | $a$ | $b$ | $k$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|
| n. Alkohole | 29,56 | 0,725 | 37,4 | 0,590 |
| i. Alkohole | 50,20 | 0,839 | 66,6 | 0,728 |

Aus Mangel an experimentellen Tatsachen kann noch keine definitive Antwort auf die Frage gegeben werden, welche von diesen beiden Formeln richtiger ist oder theoretisch besser begründet werden kann. Die Gleichung $\zeta = a\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^b$ hat insofern ihre Stärke, daß in dieser Gleichung der einigermaßen theoretisch begründete Wert $\left(\frac{\mu}{V}\right)$ als einer der das $\zeta$-Potential bestimmenden Faktoren genommen wird. Zwar hat die unter Berücksichtigung der Coehn'schen Regel erhaltene Gleichung $\zeta = k\left(\frac{D-D_g}{D}\right)\left(\frac{\mu}{V}\right)^A$ insofern ihre Bedeutung, daß sie zur Charakterisierung des $\zeta$-Potentials, welches, wie in der vorangehenden Mitteilung erwähnt wurde, durch die dielektrischen Eigenschaften sowohl der flüssigen Phase wie auch der festen Phase, und zwar durch die Verschiedenheit der beiden bestimmt wird, nicht nur die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Phase, sondern auch die der festen Phase berücksichtigt, aber sie hat in dem Punkte eine Schwäche, daß sie nur mit der D. K. die dielektrischen Eigenschaften der begrenzenden Phasen darstellt.

Über die Frage, ob es eine Möglichkeit gibt, eine Beziehung zu finden, welche den experimentellen Ergebnissen besser entspricht, wird in einer nachfolgenden Mitteilung eine Betrachtung gegeben werden.

## Zusammenfassung.

1. Schwefel zeigt in Wasser im Vergleich mit Glas wesentlich kleineres $\zeta$-Potential und mit der Zeit etwas schwächere Erniedrigung des Potentials.

2. Das $\zeta$-Potential des Schwefels in Alkoholen, mit Ausnahme von dem in Methylalkohol, liegt um so niedriger und erniedrigt sich um so stärker, je länger die Kohlenstoffkette des Alkohols ist.

3. Diese Ergebnisse wurden auf Grund der Theorie über die Lyophilität der festen Phase des einen der Verfasser (Kanamaru) sowie der in der vorangehenden Arbeit erwähnten Betrachtung über den Entstehungsmechanismus des $\zeta$-Potentials gedeutet.

4. Trägt man log $\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)$ oder log $\zeta$

$-\log\left(\frac{D-D_g}{D}\right)$ gegen $\log\zeta$ auf, wobei $\mu$ das Dipolmoment, $V$ das Molekularvolumen, $D$ die Dielektrizitätskonstante eines Alkohols und $D_g$ die des Schwefels bedeutet, so erhält man je eine Gerade für jede homologe Reihe der n. Alkohole sowie der i. Alkohole, mit Ausnahme von Methylalkohol. Daraus ergibt sich, daß dem $\zeta$-Potential des Schwefels in n. Alkoholen sowie in i. Alkoholen die Formel $\zeta = a\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^b$ sowie $\zeta = k\left(\frac{D-D_g}{D}\right)\left(\frac{\mu}{V}\cdot 10^{-4}\right)^A$ gut entspricht.

* * *

Den Herren Dr. K. Maeda und K. Narita sind wir für ihre Hilfe bei den Versuchen zu großem Dank verpflichtet.

---

*Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule, Dresden (Vorstand: Prof. Dr. E. Manegold).*

# Über Kapillarsysteme XXII[1].

## Die Wirksamkeit verschiedener Reinigungsmethoden (Filtration, Dialyse, Elektrolyse und ihre Kombinationen).

(Eingegangen am 22. November 1938)

*Von Erich Manegold und Karl Kalauch.*

1. Die Technik stellt sehr oft folgende Fragen:

a) „Wie schnell kann man ein bestimmtes Sol von seinem Fremdelektrolytgehalt durch Filtration, Dialyse, Elektrolyse oder durch eine beliebige Kombination dieser 3 Grundverfahren befreien?"

b) „Kann man diese Reinigungsverfahren hinsichtlich ihrer Wirksamkeit in einer bestimmten und stets gleichbleibenden Reihenfolge anordnen und bewerten?"

Mit diesen beiden Fragen wollen wir uns hier — im engen Anschluß an die von Manegold[1]) durchgeführten Berechnungen — befassen.

Es ist leicht zu übersehen, daß man aus den 3 obigen Grundverfahren 4 Kombinationsverfahren ableiten kann, so daß uns insgesamt 7 verschiedene Reinigungsverfahren zur Verfügung stehen:

Als Grundverfahren:

| Filtration | Dialyse | Elektrolyse |
|---|---|---|
| (F) | (D) | (E) |

Als Kombinationsverfahren:

| Filtrations-dialyse | Elektro-dialyse | Elektro-filtration |
|---|---|---|
| (FD) | (ED) | (EF) |

Elektrofiltrationsdialyse (EFD)

Zur Vereinfachung der Berechnungen denken wir uns eine Universalapparatur, mit der sich diese 7 verschiedenen Reinigungsmethoden (z. B. an einer mit einem Fremdelektrolyten verunreinigten Lösung eines kolloid-dispersen Nichtelektrolyten) durchführen lassen.

Zwei Universalapparaturen dieser Art sind in den Fig. 1a und 1b schematisch dargestellt.

In ihren äußeren Formen sind sich beide Apparaturen vollkommen ähnlich, sie unterscheiden sich nur durch die Anbringung der Elektroden; auch die Membranen selbst besitzen in beiden Ausführungen identische Kapillarsysteme.

Die Membranen der Fig. 1a sollen aber — im Gegensatz zu denen der Fig. 1b — die zusätzliche Eigenschaft haben, für die Ionen des Fremdelektrolyten als Niederschlagselektroden zu wirken, auf denen sich die Ionen während der Elektrolyse als unlösliche Produkte niederschlagen, ohne das ursprüngliche Kapillarsystem der Membran zu verstopfen oder zu verändern. Diese Eigenschaft der „Elektrodenmembran" wird sich technisch wohl kaum verwirklichen lassen, aber das ist zunächst von nebensächlicher Bedeutung, da sich in einer späteren Mitteilung zeigen wird, daß sich die in Fig. 1b skizzierte gebräuchliche Anordnung bei Verwendung bestimmter Membranen in ihrer Reinigungswirksamkeit ebenso verhält, wie die Anordnung 1a mit der idealen „Elektrodenmembran".

Es handelt sich bei diesen „bestimmten Membranen" um solche, die ausschließlich für eine einzige Ionenart — Kationen oder Anionen — permeabel sind. Verwendet man nämlich eine 100proz. anionenpermeable Membran als Anodenmembran und eine 100proz. kationenpermeable als Kathodenmembran, so beträgt die Überführungszahl der Anionen bzw. Kationen innerhalb

[1]) E. Manegold, Trans. Faraday Soc. **33**, 1088 (1937). „The Effectiveness of Filtration, Dialysis, Elektrolysis and their Intercombinations as Purification-Processes".

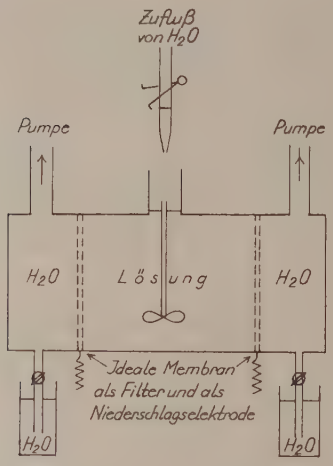



Fig. 1a

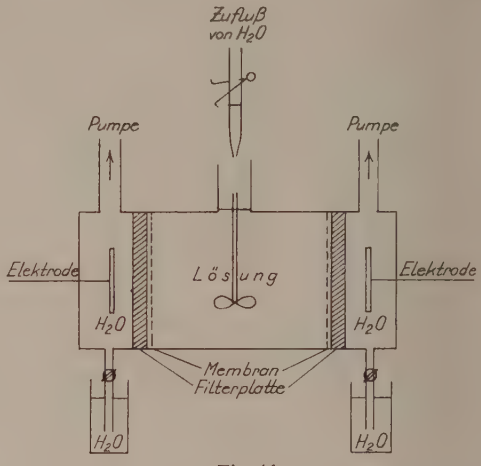



Fig. 1b

dieser Membranen stets 1. Hinsichtlich der Reinigungswirkung des durch das System hindurchfließenden Stromes verhalten sich also die unipolarpermeablen Membranen in der Anordnung 1b ebenso, wie die „Elektrodenmembranen" in der Anordnung 1a, d. h. in beiden Fällen werden mit 96500 Coulomb 1 Äquivalent des Elektrolyten aus dem Mittelraum entfernt. Diese Wirkung der unipolar-permeablen Membranen ist sogar unabhängig davon, ob sich in den beiden Elektrodenräumen der Fig. 1b destilliertes Wasser oder eine Elektrolytlösung befindet. Die Gegenwart der letzteren wirkt sich nur durch die Erhöhung der Leitfähigkeit aus.

Verwendet man jedoch bipolar-permeable Membranen in der zweiten Versuchsapparatur, so werden die Rechnungen durch das Auftreten von Neutralitätsstörungen außerordentlich unübersichtlich und kompliziert. Da die ideale bipolare „Elektrodenmembran" diese Neutralitätsstörungen nicht hervorruft, so behalten hier die Rechnungen ihren einfachen Charakter. Allerdings handelt es sich dann nur um Modellbetrachtungen, bei denen die Elektroverfahren in ihrer Reinigungswirkung rechnerisch viel günstiger abschneiden, als es der wirklichen Anwendung bipolarer Membranen in der Apparatur 1b entspricht; denn wir ersetzen die der Wirklichkeit entsprechende Ionenüberführung ($n < 1$) durch die Ionenabscheidung ($n = 1$). Nur bei Verwendung unipolar-permeabler Membranen erreicht die Reinigungswirkung des elektrischen Stromes in der Anordnung 1b denselben Wert wie in der Anordnung 1a, weil die Überführungszahl der Ionen in den Membranen $\nu_A = 1$ oder $\nu_k = 1$ wird.

Da wir erst in einer späteren Mitteilung auf die Ursachen und auf die Regulierung der Neutralitätsstörungen an stromdurchflossenen Membranen eingehen werden, wollen wir vorläufig von den idealen „Elektrodenmembranen" weiterhin Gebrauch machen. Wir brauchen uns dann vorläufig um keine Neutralitätsstörungen zu kümmern, denn die Ionen dringen nicht in das Kapillarsystem dieser idealen Membranen ein, sondern werden auf der Membranoberfläche als unlösliche Produkte abgeschieden, obschon die Membran bipolar-permeabel sein kann.

2. Die wässerige Lösung möge einen mit einem Salz verunreinigten Kolloid-Nichtelektrolyten enthalten. Bei allen Elektroverfahren werden die Ionen als unlösliche Produkte auf den „Elektrodenmembranen" abgeschieden.

Die Kapillaren der Membran sollen so weit sein, daß die Ionen des völlig dissoziierten Elektrolyten und die Wassermoleküle bei der Dialyse und Filtration im allgemeinen durch sie hindurchtreten, während die kleinsten Kolloidteilchen stets zu groß sind, um die Kapillaren passieren zu können. Alle Konzentrationsunterschiede (Ionenüberführung) innerhalb der zu reinigenden Lösung werden durch intensives Rühren beseitigt.

Wenn es gelingt, für das allgemeinste Reinigungsverfahren, nämlich für die „Elektrofiltrations-Dialyse", die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme des Fremdelektrolyten zu berechnen, so muß diese Formel die sechs übrigen Spezialmethoden als Grenzfälle enthalten.

Für die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme bei Anwendung einer Elektrofiltrations-Dialyse macht Manegold folgenden Differentialansatz:

$$dc_e = \frac{1}{v_e^0}\left[\frac{i}{96500} + \left\{\delta^* + D\,(p_e - p_a)\right\} c_e F\right] dt.$$

Elektrolyse Dialyse Filtration

$c_e$ = die zur Zeit $t$ herrschende Elektrolytkonzentration in Äquiv./ccm; $c_e^0$ = Anfangskonzentration des Elektrolyten zur Zeit $t = 0$; $v_e^0$ = Volumen des Hydrosols in ccm, das während des gesamten Vorganges unverändert bleibt. Die abfiltrierte Elektrolytlösung wird während der Reinigung kontinuierlich durch destilliertes Wasser ersetzt, wobei das Sol dauernd durchrührt wird; $F$ = Membranfläche in qcm; $i$ = Stromstärke in Ampere, die während der ganzen Versuchsdauer konstant gehalten wird; $\delta^*$ = Permeabilität der verwendeten Membran für den betreffenden Fremdelektrolyten, cm/sec; $D$ = Durchlässigkeit der verwendeten Membran für Wasser, $\frac{\text{qcm} \cdot \text{sec}}{\text{gr}}$; $p_e - p_a$ = treibender Filtrationsdruck in g/qcm, der während der ganzen Versuchszeit konstant gehalten wird.

Die Austrittskonzentration des Fremdelektrolyten wird dauernd auf $c_a = 0$ gehalten. Ein osmotischer Wassertransport soll nicht stattfinden. Die nähere Kennzeichnung der hier auftretenden Größen findet sich im Abschnitt 4.

3. Für die Elektrofiltrations-Dialyse ergibt sich nach Integration für die Zeit $t_c$, innerhalb der die Konzentration des Fremdelektrolyten von der Anfangskonzentration $c_e^0$ auf die Konzentration $c_e$ herabsinkt, die allgemeine Beziehung:

$$t_c = \frac{v_e^0}{F\{\delta^* + D\,(p_e - p_a)\}\,0{,}4343} \log\left[\frac{i + c_e^0\{\delta^* + D\,(p_e - p_a)\}F \cdot 96500}{i + c_e\{\delta^* + D\,(p_e - p_a)\}F \cdot 96500}\right]. \quad (1)$$

Die Spezialgleichungen für die sechs übrigen Methoden ergeben sich ohne weiteres aus dieser allgemeinen Gleichung, wenn man die Größen $i$ bzw. $\delta^*$ bzw. $(p_e - p_a)$ gleich Null setzt.

Für $\delta^* = 0$ resultiert die Gleichung der Elektrofiltration:

$$t_c = \frac{v_e^0}{F\,D\,(p_e - p_a)\,0{,}4343} \log\left[\frac{i + c_e^0\,D\,(p_e - p_a)\,F\,96500}{i + c_e\,D\,(p_e - p_a)\,F\,96500}\right]. \quad (2)$$

Für $(p_e - p_a) = 0$ findet man die Gleichung für die Elektrodialyse:

$$t_c = \frac{v_e^0}{F\,\delta^*\,0{,}4343} \log\left[\frac{i + c_e^0\,\delta^* \cdot F\,96500}{i + c_e\,\delta^* \cdot F\,96500}\right]. \quad (3)$$

Für $i = 0$ ergibt sich die Gleichung für die Filtrationsdialyse:

$$t_c = \frac{v_e^0}{F\{\delta^* + D\,(p_e - p_a)\}\,0{,}4343} \log\frac{c_e^0}{c_e}. \quad (4)$$

Für $i = 0$ und $\delta^* = 0$ erhält man die Filtrationsgleichung:

$$t_c = \frac{v_e^0}{F\,D\,(p_e - p_a)\,0{,}4343} \log\frac{c_e^0}{c_e}. \quad (5)$$

Für $i = 0$ und $(p_e - p_a) = 0$ resultiert die Dialysegleichung:

$$t_c = \frac{v_e^0}{F \cdot \delta^* \cdot 0{,}4343} \log\frac{c_e^0}{c_e}. \quad (6)$$

Die Gleichung für die reine Elektrolyse ergibt sich aus dem Differentialansatz, wenn man $\delta^* = 0$ und $(p_e - p_a) = 0$ setzt:

$$t_c = \frac{v_e^0\,(c_e^0 - c_e)\,96500}{i}. \quad (7)$$

Die Reinigungszeit $t_c$ ist also nur bei der Filtration, Dialyse und der Filtrationsdialyse von dem Absolutwert der Anfangskonzentration unabhängig.

4. Um die Reinigungsgeschwindigkeiten dieser sieben verschiedenen Verfahren miteinander vergleichen zu können, müssen wir die Versuchsbedingungen noch näher kennzeichnen.

Sie beziehen sich:

a) auf das zu verwendende Hydrosol,

b) auf den Fremdelektrolyten,

c) auf die zu verwendende Membran,

d) auf die äußeren Reinigungsfaktoren.

a) Das Hydrosol.

Das Hydrosol sei ein polydisperser Nichtelektrolyt, dessen kleinste Teilchen die Größe

$$2R = 50 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}$$

besitzen.

b) Der Fremdelektrolyt.

Der Fremdelektrolyt wird als völlig dissoziiert vorausgesetzt. Sein Diffusionskoeffizient möge zahlenmäßig mit dem der Salzsäure übereinstimmen:

$$k^* = 2{,}54 \cdot 10^{-5}\ \text{qcm/sec bei } 18^\circ\text{C}.$$

Auch sein Molekül- oder größter Ionendurchmesser sei mit dem des HCl-Moleküls

$$2\,R = 0{,}14 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}$$

identisch.

Für den Durchmesser der Wassermoleküle setzen wir:

$$2\,R = 0{,}11 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}.$$

Die Anfangskonzentration des Fremdelektrolyten sei: $c_e^0 = 10^{-3}$ Äquiv./ccm.

c) Die Membran.

$\alpha$) Allgemeine Bemerkungen. Von der auszuwählenden Membran wird verlangt, daß sie ein Kapillarsystem besitzt, das die kleinsten kolloiden Teilchen zurückhält und nur den Molekülen des Wassers und des Fremdelektrolyten den Durchtritt gestattet.

Die Weite der Kapillaren muß also kleiner als $50 \cdot 10^{-7}$ cm sein. Hiermit ist eine obere Grenze festgelegt, die untere ergibt sich aus der Größe der Wasser- bzw. Fremdelektrolytmoleküle. Rein geometrisch betrachtet liegt sie bei $0{,}14 \cdot 10^{-7}$ cm. Der Abstand zwischen diesen beiden Grenzen entspricht dem Spielraum der anwendbaren Kapillarweite. Er besitzt hier eine Länge von etwa 450 aneinandergereihten Wassermolekülen.

Um den Molekülen des Wassers und des Fremdelektrolyten den Durchtritt möglichst leicht zu gestalten, wird man natürlich eine Membran auswählen, deren Kapillarweite möglichst dicht unter der oberen Grenze liegt (allerdings wächst dadurch die Gefahr des Verstopfens). Ferner wird man darauf zu achten haben, daß die Länge der Kapillaren möglichst klein und ihre Zahl pro qcm der Membran möglichst groß ausfällt.

Für die Kapillarweite ist die Wasserdurchlässigkeit (D), für die Kapillarlänge ist die Dicke (d) und für die Kapillarzahl ist das Hohlraumvolumen (W) der Membran eine repräsentative Größe. Ganz allgemein müssen wir also von der zu wählenden Membran verlangen, daß sie mit einer größtmöglichen Wasserdurchlässigkeit, ein größtmögliches Hohlraumvolumen und eine kleinstmögliche Dicke verbindet, wenn wir eine hohe Reinigungsgeschwindigkeit erzielen wollen.

Die Membrandicke ergibt sich durch Ausmessen mit einem Mikrometer (d cm). Das Hohlraumvolumen berechnet sich im einfachsten Fall nach der Gleichung:

$$W = \frac{G_n - G_t}{F \cdot d}, \qquad (8)$$

$G_n$ = Gewicht eines wassersatten Membranstückes von der Fläche $F$ qcm (g); $G_t$ = Gewicht desselben Membranstückes im wasserfreien Zustand (g).

$\beta$) Die Wasserdurchlässigkeit und die Kapillarweite. Für die quantitative Beschreibung des Filtrationsvorganges ist natürlich die Kenntnis der Wasserdurchlässigkeit ($D$) der Membran von grundlegender Wichtigkeit. Sie ist definiert durch die Beziehung:

$$D = \frac{Q}{F \cdot t\,(p_e - p_a)}. \qquad (9)$$

$Q$ bezeichnet das Wasservolumen in ccm, das in $t$ sec durch eine $F$ qcm große Membranfläche unter einer Druckdifferenz von $(p_e - p_a)$ g/qcm bei der Versuchstemperatur hindurchfließt.

Unter Anwendung des Hagen-Poiseuille Gesetzes kann man nun für verschiedene Anordnungen diskreter kanalartiger Kapillaren innerhalb der Membransubstanz folgende Gleichungen ableiten:

Für Kanäle von zirkularem Querschnitt (Poren), die in keiner bevorzugten Richtung von der Oberfläche zur Unterfläche durch die Membran hindurchlaufen, gilt für den Porenradius:

$$r_3 = \sqrt{\frac{24\,D\,d\,\eta}{W}}\ \text{cm}, \qquad (10)$$

$\eta$ = Viskositätskoeffizient des Wassers bei der Versuchstemperatur (in g*/cm/sec).

Für Kanäle mit rechteckigem Querschnitt (Spalte) erhält man bei analoger Orientierung für die halbe Spaltbreite:

$$\beta_3 = \sqrt{\frac{4{,}5\,D\,d\,\eta}{W}}\ \text{cm} \qquad r_3 = 2{,}31 \cdot \beta_3. \qquad (11)$$

Die Porenzahl ($N_3$) bzw. die Spaltlänge ($L_3$) pro qcm der Membran berechnen sich nach den Gleichungen:

$$N_3 = \frac{W}{2 \cdot r_3^2\,\pi}, \qquad (12)$$

$$L_3 = \frac{W \cdot \pi}{8 \cdot \beta_3}\ \text{cm}. \qquad (13)$$

$\gamma$) Die Permeabilität ($\delta^*$). Die dialytische Wirksamkeit der Membran für den Fremdelektrolyten messen wir durch die Permeabilität $\delta^*$ in cm/sec. Sie ist definiert durch die Gleichung:

$$\delta^* = \frac{S}{F\,t\,(c_e - c_a)}\ \text{cm/sec}. \qquad (14)$$

$S$ bezeichnet die Substanzmenge in g·Äquiv., die im stationären Zustand durch eine $F$ qcm große Membranfläche in $t$ sec unter der Konzentrationsdifferenz von 1 g·Äquiv. pro ccm bei der Versuchstemperatur permeiert. — (Die Permeabilität pro Einheit des Konzentrationsgefälles — also $\delta^* d$ — bezeichnen wir als Permeationskoeffizienten. Dimension qcm/sec).

Wenn die dialysierenden Moleküle weder eine räumliche noch eine elektrische Behinderung in der Membran erfahren, so kann man für die oben erwähnte Kanalorientierung folgenden mathematischen Zusammenhang zwischen der Permeabilität eines Stoffes durch ein derartiges Kanalsystem und seinem freien Diffusionskoeffizienten ableiten:

$$\delta^* = \frac{k^* W}{3\,d}\ \text{(für Poren)}. \qquad (15)$$

$$\delta^* = \frac{k^* W}{1{,}5\, d} \quad \text{(für Spalten)}. \qquad (16)$$

(Den Quotienten $\delta^* d/k^*$ bezeichnen wir als spezifische Permeabilität. Sie ist dimensionslos.)

$\delta$) Die ausgewählte Membran. Die unseren späteren Berechnungen zugrunde gelegte und ausgemessene Kollodiummembran ist durch folgende experimentelle Größen gekennzeichnet:

Membrandicke $d = 2{,}94 \cdot 10^{-2}$ cm.

Hohlraumvolumen $W = 0{,}932$.

Wasserdurchlässigkeit $D = 12{,}2 \cdot 10^{-7}$ bei 18° C.

Permeabilität für HCl $\delta^* = 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ bei 18° C.

Berechnet man mit diesem Permeabilitätswert nach Gl. (16) den freien Diffusionskoeffizienten der Salzsäure, so findet man:

$$k^*_{ber.} = 2{,}46 \cdot 10^{-5},$$

während der experimentelle Wert $2{,}54 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec beträgt.

Wenn man demnach in der Membran eine unorientierte Spaltstruktur annehmen kann, so ergibt sich nach Gl. (11) für die halbe Spaltbreite der Kanäle:

$$\beta_3 = 13{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}.$$

Wir befinden uns also hinsichtlich der Kapillarweite ($2\beta_3 = 26{,}4 \cdot 10^{-7}$ cm) mit einem beträchtlichen Sicherheitsabstand unterhalb der zulässigen oberen Grenze.

Die an die Lösung grenzende Oberfläche der Membran möge durch irgendein Verfahren (z. B. Metallisierung) die Eigenschaft erhalten haben, als Niederschlagselektrode für die Ionen des Fremdelektrolyten zu wirken (vgl. Fig. 1a), ohne daß dadurch und durch die später erfolgende Ionenabscheidung ihre kapillaren Eigenschaften verändert werden.

d) Die äußeren Reinigungsfaktoren.

Je größer die Membranfläche für ein gegebenes Hydrosolvolumen gewählt wird, desto größer wird — unter sonst gleichen Bedingungen — stets die Reinigungsgeschwindigkeit der betreffenden Reinigungsmethode sein. In unserer Versuchsanordnung[2]) befindet sich das Hydrosol in einem walzenförmigen Glasgefäß, dessen offene Endflächen von der oben definierten Membran bedeckt sind.

[2]) E. Manegold, Kolloid-Z. **78**, 129 (1937). „Technische und apparative Neuerungen bei der Darstellung, Kennzeichnung und Anwendung von Membranen".

Das Volumen des Hydrosols beträgt $v_e^0 = 100$ ccm und die gesamte Membranfläche $F = 2 \cdot 38{,}5$ qcm $= 77$ qcm.

Die während der Versuche in dem Hydrosol auftretenden Konzentrationsunterschiede werden durch dauerndes Rühren ausgeglichen. An der Außenfläche der Membran wird stets ein lebhafter Frischwasserstrom vorbeigeführt, so daß die Außenkonzentration des Fremdelektrolyten immer gleich Null gesetzt werden kann ($c_a = 0$).

Das bei der Filtration unter der Druckdifferenz von $(p_e - p_a)$ g/qcm abfiltrierte Flüssigkeitsvolumen wird dem Hydrosol durch ein gleichgroßes Wasservolumen kontinuierlich ersetzt, so daß das Hydrosolvolumen auf einem konstanten Wert gehalten wird $(p_e - p_a) = 10^3$ g/qcm.

Die Stromstärke wird während der gesamten Versuchsdauer mittels einer Potentiometerschaltung konstant gehalten ($i$ = konst.) $i = 1{,}00$ bzw. $= 0{,}1$ bzw. $= 0{,}01$ Ampere.

Zusammenfassende Kennzeichnung der gesamten Versuchsanordnung:

Hydrosol: Versuchstemperatur 18° C; Anfangskonzentration des Fremdelektrolyten $c_e^0 = 10^{-3}$ Äquiv./ccm; Durchmesser der kleinsten Kolloidpartikel $= 50 \cdot 10^{-7}$ cm; Durchmesser der Fremdelektrolytmoleküle $= 0{,}14 \cdot 10^{-7}$ cm; Durchmesser der Wassermoleküle $= 0{,}11 \cdot 10^{-7}$cm. Diffusionskoeffizient des Fremdelektrolyten (HCl) $k^* = 2{,}56 \cdot 10^{-5}$ qcm/sec.

Membran: Membrandicke $d = 2{,}94 \cdot 10^{-2}$cm; Hohlraumvolumen $W = 0{,}932$; Wasserdurchlässigkeit $D = 12{,}2 \cdot 10^{-7}$ qcm · sec/g; halbe Spaltbreite $\beta_3 = 13{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm; Permeabilität für den Fremdelektrolyten: $\delta^* = 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm/sec.

Ausführungsform: Kontinuierliche Filtration bei konstantem Volumen $v_e^0 = 100$ ccm; Filtrationsdruck $(p_e - p_a) = 10^3$ g/qcm; konstante Stromstärke $i = 1{,}00$ bzw. 0,1 bzw. 0,01 Ampere; Membranfläche $F = 2 \cdot 38{,}5$ qcm $= 77$ qcm. Die Austrittskonzentration des Fremdelektrolyten wird dauernd auf $c_a = 0$ gehalten. Das Hydrosol wird dauernd durchrührt.

5a. Setzt man diese Werte in die Gleichungen (1) bis (7) ein, so ergeben sich für die Konzentration des Fremdelektrolyten als Funktion der Reinigungszeit die Kurven der Fig. 2. Auf der Ordinate ist die Konzentration $c_e$ und auf der Abszisse die Reinigungszeit $t_c$ in Sekunden eingetragen.

Man erkennt aus diesen Kurven recht deutlich die relativ kleine Reinigungsgeschwindigkeit der Elektrolyse bei hohen Elektrolytkonzentrationen verglichen mit derjenigen der Filtration bzw. der

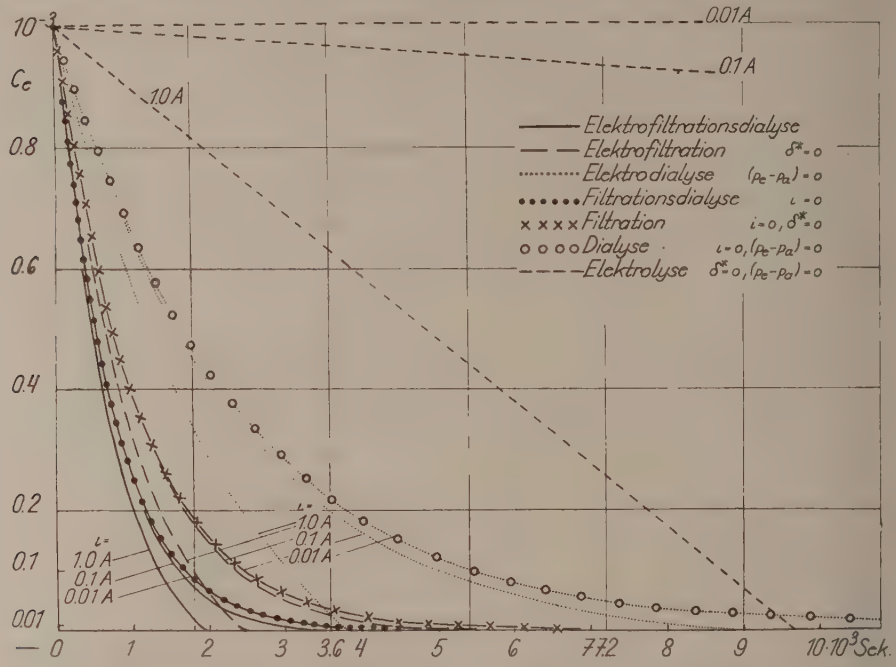



Fig. 2. Reinigungswirkung der Filtration, Dialyse, Elektrolyse und ihrer Kombinationen.

Dialyse. Bei sehr kleinen Elektrolytkonzentrationen kehrt sich aber dieses Verhältnis um. Der tiefere Grund hierfür liegt in der Konstanthaltung der Stromstärke. Würde man statt dieser die Elektrodenspannung konstant halten, so würde natürlich mit fortschreitender Reinigung, d. h., abnehmendem Elektrolytgehalt, auch die Stromstärke und damit auch die Reinigungsgeschwindigkeit nach einer $e$-Funktion abnehmen, so daß selbst bei kleinen Elektrolytkonzentrationen die

Tabelle I. Die Reinigungszeiten in sec. $c_e^0 = 10^{-3}$ g·Äquiv./ccm (= 1 normal).

| Die Endkonzentration des Fremdelektrolyten: $c_e$ | $= 10^{-1}\, c_e^0$ | $= 10^{-2}\, c_e^0$ | $= 10^{-3}\, c_e^0$ | $= 10^{-5}\, c_e^0$ |
|---|---|---|---|---|
| 1. Elektrofiltrationsdialyse (E.F.D.): | | | | |
| $i$ = 1,00 Ampere | 1328 | 1850 | 1933 | 1940 |
| $i$ = 0,10 Ampere | 1641 | 2970 | 3500 | 3590 |
| $i$ = 0,01 Ampere | 1684 | 3340 | 4670 | 5200 |
| 2. Elektrofiltration (E.F.): | | | | |
| $i$ = 1,00 Ampere | 1773 | 2368 | 2450 | 2460 |
| $i$ = 0,10 Ampere | 2336 | 4138 | 4721 | 4811 |
| $i$ = 0,01 Ampere | 2443 | 4796 | 6569 | 7256 |
| 3. Elektrodialyse (E.D.): | | | | |
| $i$ = 1,00 Ampere | 3039 | 3695 | 3831 | 3841 |
| $i$ = 0,10 Ampere | 4977 | 8005 | 8723 | 8817 |
| $i$ = 0,01 Ampere | 5385 | 10363 | 13395 | 14194 |
| 4. Filtrationsdialyse (F.D.) | 1690 | $2 \cdot 1690$ | $3 \cdot 1690$ | $5 \cdot 1690$ |
| 5. Filtration (F) | 2450 | $2 \cdot 2450$ | $3 \cdot 2450$ | $5 \cdot 2450$ |
| 6. Dialyse (D) | 5450 | $2 \cdot 5450$ | $3 \cdot 5450$ | $5 \cdot 5450$ |
| 7. Elektrolyse (E): | | | | |
| $i$ = 1,00 Ampere | 8685 | 9553,5 | 9640,35 | 9649,23 |
| $i$ = 0,10 Ampere | $10 \cdot 8685$ | $10 \cdot 9553,5$ | $10 \cdot 9640,35$ | $10 \cdot 9649,23$ |
| $i$ = 0,01 Ampere | $100 \cdot 8685$ | $100 \cdot 9553,5$ | $100 \cdot 9640,35$ | $100 \cdot 9649,23$ |

Elektrolyse nur dann vorteilhafter arbeitet, wenn die angelegte Spannung genügend groß ist.

Steht es aber in unserem Belieben, den treibenden Filtrationsdruck ($p_e$—$p_a$) ganz erheblich zu vergrößern, so wird man auch bei großer Spannung stets einen Filtrationsdruck anwenden können, der die Filtrationsmethode wesentlich vorteilhafter arbeiten läßt als die Elektrolyse. Nur hinsichtlich der Dialyse können wir durch keine äußere Kraft — sofern man von Temperatursteigerung absieht — eine Steigerung der Dialysegeschwindigkeit erzwingen. Dadurch unterscheidet sich diese Reinigungsmethode wesentlich von den beiden anderen.

In der Tabelle I sind die Reinigungszeiten für die 7 Reinigungsverfahren zahlenmäßig angegeben, die verstreichen müssen, bis die Endkonzentration des Fremdelektrolyten $c_e = 10^{-1}\, c_e^0$ bzw. $= 10^{-2}\, c_e^0$ bzw. $= 10^{-3}\, c_e^0$ bzw. $= 10^{-5}\, c_e^0$ der Anfangskonzentration beträgt.

Setzt man die Reinigungszeit der Dialyse = 1, so erhält man für bestimmte Werte der frei wählbaren Stromstärke bzw. des frei wählbaren Filtrationsdruckes eine bestimmte Reihenfolge für die Wirksamkeit der sechs übrigen Reinigungsmethoden. Die Reihenfolge ist aber bei allen Elektroverfahren wegen der Konstanz der Stromstärke, nicht unabhängig von der Höhe der Anfangskonzentration des Fremdelektrolyten, wie aus der Tabelle II deutlich hervorgeht.

Tabelle II. Die relativen Reinigungszeiten (Reinigungszeit der Dialyse = 1 gesetzt). $i = 0{,}01$ Amp. $(p_e - p_a) = 10^3$ g/qcm.

| Anfangskonzentrat.: / Endkonzentration: | $= 10^{-3}$ / $= 10^{-5}$ | $= 10^{-3}$ / $= 10^{-6}$ | $= 10^{-6}$ / $= 10^{-8}$ |
|---|---|---|---|
| | g Äquiv./ccm | | |
| E. F. D. . . . . | 5,24 | 3,25 | 20,6 |
| E. F. . . . . | 3,76 | 2,28 | 15,9 |
| F. D. . . . . | 3,22 | 3,22 | 3,22 |
| F. . . . . | 2,22 | 2,22 | 2,22 |
| E. D. . . . . | 1,92 | 1,05 | 13,60 |
| D. . . . . | 1,00 | 1,00 | 1,00 |
| E.. . . . . | 0,028 | 0,014 | 12,30 |

Die Elektrolyse liefert also nur dann einen wesentlichen Beitrag zu der durch Filtration bzw. Dialyse bedingten Reinigungswirkung, wenn die verwendete Stromstärke groß gegen die anfangs vorhandene Äquivalentmenge des Fremdelektrolyten ist. Bei einem hohen Elektrolytgehalt kann man in der Regel gar nicht die erforderlichen Stromstärken anwenden, weil sich die Lösung viel zu stark erhitzen würde. Kleine Stromstärken sind aber hier gegen Filtration und Dialyse völlig wirkungslos. Bei kleinem und kleinstem Elektrolytgehalt tritt jedoch die Wirkung einer kleinen Stromstärke (0,01 Ampere) außerordentlich stark in den Vordergrund. Hier kann man vielleicht mit Dhéré[3]) von einer „ungeheuren Beschleunigung" der Reinigungsgeschwindigkeit der Elektrolyse verglichen mit derjenigen der Dialyse sprechen.

5b. Handelt es sich um ein Hydrosol, dessen kleinste Teilchen 2 Zehnerpotenzen größer sind als die hier behandelten, so kann die Kapillarweite der zu benutzenden „Elektrodenmembran" natürlich ebenfalls um 2 Zehnerpotenzen größer sein. Diese Vergrößerung der Kapillarweite bedingt — sofern die Dicke und das Hohlraumvolumen der Membran konstant gehalten werden — einen großen Anstieg der Wasserdurchlässigkeit (D), während sich die Permeabilität des Fremdelektrolyten ($\delta^*$) und die spezifische Leitfähigkeit des Systems relativ wenig ändern werden. Infolgedessen wird die durch Filtration bedingte Reinigungswirkung wesentlich stärker in Erscheinung treten, als es bei der ersten Membran der Fall war.

Beispiel: Sehr weitkapillares Membranfilter, experimentell ausgemessen und gekennzeichnet durch: Membrandicke $d = 0{,}87 \cdot 10^{-2}$ cm; Hohlraumvolumen $W = 0{,}725$; Wasserdurchlässigkeit $D = 8900 \cdot 10^{-7}$; halbe Spaltbreite $\beta_3 = 228 \cdot 10^{-7}$ cm; Permeabilität (für HCl berechnet) $\delta^* = 14{,}1 \cdot 10^{-4}$.

Selbstverständlich kann man diese Wirkung noch erheblich vergrößern, wenn man den Filtrationsdruck wesentlich größer als 1 atm macht oder indem man die kontinuierliche Filtration in eine diskontinuierliche umwandelt[4]).

5c. Werden die kleinsten Hydrosolteilchen aber wesentlich kleiner als sie eingangs vorausgesetzt wurden, so geht mit abnehmender Kapillarweite auch die Wasserdurchlässigkeit der betreffenden „Elektrodenmembran" stark zurück, ohne daß ihre Permeabilität für den Fremdelektrolyten oder die spezifische Leitfähigkeit des Systems ebenso stark abfällt. Infolgedessen wird bei sehr hochdispersen Hydrosolen stets die Dialyse und Elektrolyse schneller zum Ziele führen als die Filtration, sofern man nicht zur Hochdruckfiltration übergeht.

Beispiel: Cellophan, experimentell ausgemessen und gekennzeichnet durch: Membrandicke $d = 0{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm; Hohlraumvolumen $W$

[3]) Ch. Dhéré, Kolloid-Z. **41**, 243, 315 (1927). „Die Elektrodialyse in der Biochemie".

[4]) E. Manegold und R. Hofmann, Kolloid-Z. **51**, 220 (1930). „Die Siebwirkung der Membranen auf homodispers gelöste Stoffe".

$= 0{,}595$; Wasserdurchlässigkeit $D = 0{,}25 \cdot 10^{-7}$; Porenradius $r_3 = 2 \cdot 10^{-7}$ cm; Permeabilität (für HCl) $\delta^* = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$ (aus Harnstoffdialysen berechnet).

In der Fig. 3 und in der Tabelle III sind für diese beiden Beispiele die Verhältnisse dargestellt. Man sieht hier deutlich, wie sich die Wirksamkeit der Dialyse bzw. der Filtration vertauscht, wenn man statt einer grobkapillaren Membran (Beispiel b) eine feinkapillare Membran (Beispiel c) verwendet. Es ist zu erwarten, daß die Reinigungswirksamkeit der Elektrolyse immer stärker die der Dialyse und vor allem die der Filtration überwiegen wird, je mehr die Membran mit wachsender Dichtigkeit einen unipolar-permeablen Charakter annimmt.

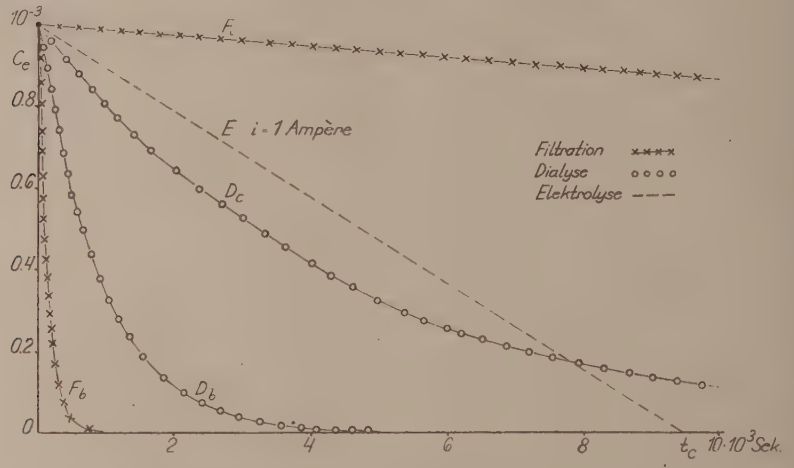



Fig. 3. Reinigungswirkung von Filtration, Dialyse und Elektrolyse.

Tabelle III. Die Reinigungszeiten in sec. $c_e^0 = 10^{-3}$ g.Äquiv./ccm (= 1 normal).

| Die Endkonzentration des Fremdelektrolyten: $c_e$ | | $= 10^{-1}\, c_e^0$ | $= 10^{-2}\, c_e^0$ | $= 10^{-3}\, c_e^0$ | $= 10^{-5}\, c_e^0$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Elektrolyse | $i = 1{,}00$ Ampere | 8685 | 9553,5 | 9640,35 | 9649,23 |
| Dialyse | Beispiel: b | 2121 | $2 \cdot 2121$ | $3 \cdot 2121$ | $5 \cdot 2121$ |
| | Beispiel: c | 10328 | $2 \cdot 10328$ | $3 \cdot 10328$ | $5 \cdot 10328$ |
| Filtration | Beispiel: b | 336 | $2 \cdot 336$ | $3 \cdot 336$ | $5 \cdot 336$ |
| | Beispiel: c | 1506200 | $2 \cdot 1506200$ | $3 \cdot 1506200$ | $5 \cdot 1506200$ |

E. Heymann[5]) hat ähnliche Betrachtungen über die Reinigungswirkung der hier beschriebenen Methoden angestellt. Die von ihm zugrunde gelegte Versuchsanordnung unterscheidet sich nur dadurch von der unsrigen, daß bei den Elektromethoden eine konstante Elektrodenspannung — statt wie bei uns eine konstante Stromstärke — aufrechterhalten wird.

Heymann's Rechnungen besitzen den Charakter von Überschlagsrechnungen und manche Folgerungen sind nicht überzeugend oder bedürfen der Einschränkung, daß die Reihenfolge der relativen Reinigungszeiten keine konstante sein kann, sondern daß sie wesentlich abhängt:

a) von der Größe der Hydrosolpartikel,

b) von der Größe der Fremdelektrolytmoleküle und

c) von der Anfangskonzentration des Fremdelektrolyten.

Die Größe der kleinsten Hydrosolpartikel und der Fremdelektrolytmoleküle bestimmt die Auswahl der richtigen Membran, die Höhe des Elektrolytgehaltes entscheidet über die Anwendbarkeit der Elektrolyse und über den Zeitpunkt ihres Einsatzes.

Die eingangs gestellten Fragen lassen sich also folgendermaßen beantworten:

Die Wirksamkeit der sieben verschiedenen Reinigungsverfahren läßt sich — unter Einschrän-

[5]) E. Heymann, Z. physik. Chem. **118**, 65 (1925). „Dialyse und Ultrafiltration, Elektrodialyse und Elektroultrafiltration — ein Vergleich".

kungen, die sich vor allem auf die Verwendung einer „Elektrodenmembran" beziehen — quantitativ berechnen. Eine bestimmte und stets konstant bleibende Reihenfolge hinsichtlich der Wirksamkeit dieser Verfahren läßt sich nicht angeben, da diese im wesentlichen von der Durchlässigkeit der Membran und die Durchlässigkeit von der absoluten Größe und dem Größenverhältnis der zu trennenden Teilchen abhängt.

Die Verwendung einer idealen „Elektrodenmembran" läßt die Reinigungswirksamkeit der Elektrolyse größer ausfallen, als sie bei Verwendung realer Membranen sein würde. Dieser Fehler läßt sich für KCl-Lösungen ohne weiteres angeben, wenn die Ionen innerhalb des Kapillarsystems der Membranen dieselben Überführungszahlen aufweisen wie in freier Lösung:

$$\nu_A = \nu_k = n_A = n_k = 0{,}5.$$

Die mit 96500 Coulomb aus dem Mittelraum überführte Salzmenge beträgt dann nicht 1 g·Äquivalent, sondern nur $^1/_2$ g·Äquivalent. Demgemäß ist in sämtlichen Formeln der Elektroverfahren statt $i$ die Größe $i/2$ einzusetzen. Die in den Tabellen und Kurven dargestellte Reinigungswirkung der reinen Elektrolyse entspricht dann nicht der Stromstärke $i = 1{,}0$ bzw. 0,1 bzw. 0,01 Ampere, sondern dem doppelten Wert dieser Zahlen.

Bei den kombinierten Elektroverfahren müßte für diesen Spezialfall (KCl-Lösung) die Reinigungswirkung noch berechnet werden.

Von weiteren Berechnungen haben wir jedoch vorläufig abgesehen, weil sich zeigte, daß bei allen Elektroverfahren die Neutralitätsstörungen so groß waren, daß sie nicht unberücksichtigt bleiben konnten. Damit kommen wir zu dem technisch und wissenschaftlich wichtigsten Grundproblem aller elektrischen Reinigungsverfahren, nämlich zum Studium der Ursachen der Neutralitätsstörungen und ihrer Regulierung durch Anwendung geeigneter Membranen. Hierüber handeln die nächsten Mitteilungen dieser Serie.

## Zusammenfassung.

Für die Wirksamkeit der Elektrofiltrations-Dialyse bei der Reinigung eines Sols von seinem Elektrolytgehalt wird für eine bestimmte, ideale Versuchsanordnung eine Formel abgeleitet, mit der man die Konzentration des Elektrolyten in jedem Zeitpunkt der Elektrofiltrations-Dialyse berechnen kann.

In die Formel gehen als charakteristische Geschwindigkeitskoeffizienten die Wasserdurchlässigkeit der Membran, die Permeabilität der Membran für den Elektrolyten und die Stromstärke ein.

Setzt man in dieser allgemeinen Gleichung die Permeabilität $= 0$, so erhält man die Spezialgleichung für die Reinigungswirkung der „Elektrofiltration".

Setzt man die treibende Druckdifferenz $= 0$, so resultiert die Spezialgleichung für die „Elektrodialyse". Macht man die Stromstärke $= 0$, so ergibt sich die Spezialgleichung für die „Filtrationsdialyse".

Wird die Permeabilität $= 0$ und die Stromstärke $= 0$, so resultiert die „Filtrationsgleichung". Wird die treibende Druckdifferenz $= 0$ und die Stromstärke $= 0$, so erhält man die „Dialysegleichung". Wird die treibende Druckdifferenz $= 0$ und die Permeabilität $= 0$, so ergibt sich die „Elektrolysegleichung".

Für diese 7 Reinigungsmethoden wird die Wirksamkeit bei Verwendung von 3 verschiedenen Membranen berechnet und graphisch dargestellt.

Es ergibt sich, daß die Elektrolyse nur bei kleinen Elektrolytkonzentrationen eine größere Reinigungswirksamkeit besitzt als die Dialyse oder die Filtration, sofern man sich bei den letzteren an die übliche Versuchsausführung hält.

Eine allgemeingültige Reihenfolge läßt sich für die Wirksamkeit der 7 Verfahren nicht aufstellen, weil diese von der Art der verwendeten Membran und die Membran von der Natur der zu reinigenden Lösung abhängt.

Da mit der idealen Versuchsanordnung eine experimentelle Prüfung der für die Elektroverfahren abgeleiteten Formeln nicht möglich ist, so wurde die Wirkung der Elektrolyse an einer anderen Versuchsanordnung geprüft. Es zeigte sich hier, daß die Wirkung der Neutralitätsstörungen für diese Anordnung zu groß ist, um sie rechnerisch vernachlässigen zu können. Dies ist nur bei unipolar-permeablen Membranen gestattet, die als Anodenmembranen nur die Anionen und als Kathodenmembran nur die Kationen hindurchtreten lassen. Bei allen bipolarpermeablen Membranen muß man zunächst die Ursachen der Neutralitätsstörungen und ihre Beziehungen zur Stromstärke und Strommenge theoretisch und experimentell beherrschen, bevor man diese Erscheinung in dem hier entwickelten Formelsystem rechnerisch berücksichtigen kann.

Hierüber wird in den nächsten Mitteilungen dieser Serie berichtet werden.

*Aus dem Chemischen Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und Siomi-Forschungs-Institut für Physik und Chemie, Osaka, Japan.*

# Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. V. Mitteilung: Über den Einfluß auf die Thixotropie.

## 1. Untersuchung mit thixotropen Systemen von Aluminiumhydroxyd.[1])

*Von Naoyasu Sata und Nobuzo Naruse.*

(Eingegangen am 16. Juli 1938)

### 1. Einleitung.

Der Einfluß von Ultraschallwellen (im folgenden abgekürzt: USW.) auf die Thixotropie wurde von H. Freundlich und seinen Mitarbeitern[2]) untersucht. Sie haben festgestellt, daß die thixotropen Systeme von Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Bentonit usw. durch Bestrahlen mit USW. ebenso verflüssigt werden wie durch das Schütteln mit der Hand; aber über Unterschiede in der Erstarrungszeit (in der Folge abgekürzt: EZ.) der verflüssigten Systeme je nach der Art der Behandlung ist nichts mitgeteilt worden, außer daß die mit USW. länger bestrahlten Systeme eine Verkürzung der EZ. zeigen, die auf die Temperaturerhöhung durch die USW.-Bestrahlung zurückzuführen ist.

Daß die hochmolekularen Verbindungen kolloider Natur, wie z. B. Gelatine, Agar-Agar, Gummi arabikum usw. durch Bestrahlen mit USW. in ihrer Viskosität abnehmen, wurde schon in unserem Laboratorium wie auch von anderen Verfassern[3]) festgestellt. Wenn man daran erinnert, daß die USW. gegenüber dem Schütteln mit der Hand mit viel größerer Schwingungsenergie[4]) auf die suspendierten Teilchen einwirken, sollte man erwarten, daß die thixotrope Umwandlung unter dem Einfluß der USW. etwas anders verlaufen müßte; so daß beispielsweise die EZ. nach dem Schütteln mit der Hand und Bestrahlen mit USW. nicht in beiden Fällen gleich, sondern verschieden sein müßte.

Von diesem Gesichtspunkt aus haben wir die EZ. thixotroper Systeme vergleichend untersucht.

### 2. Versuchsmaterial und Versuchsbedingungen.

Als Versuchsmaterial wurde Aluminiumhydroxyd gewählt, weil sich bei diesem der Übergang leicht beobachten läßt. Nach dem Verfahren von Crumm und Gann[5]) vorsichtig hergestelltes $Al_2O_3$-Sol ergab eine in einer Flasche von 10 cm Durchmesser noch vollkommen klar erscheinende, nur schwach opaleszierende Flüssigkeit. Als Ausgangsmaterial diente Al-Azetat (löslich) von Kahlbaum und reinster Eisessig. Für nachstehenden Versuch haben wir ein $Al_2O_3$-Sol benutzt, welches vor 2 Jahren hergestellt wurde und seitdem vollkommen klar geblieben war, ohne einen Bodensatz auszuscheiden. Davon wurden 5,0 ccm mit der Pipette in ein Reagenzglas aus Hartglas[6]) vom inneren Durchmesser 17 mm eingebracht, 1,0 ccm Elektrolytlösung hinzugefügt und vorsichtig zugeschmolzen, ohne den Inhalt zu erwärmen. Dabei wurde darauf geachtet, daß bei jeder Probe über der thixotropen Masse möglichst derselbe Raum freibleibt, so daß die Schütteleffekte besonders beim Schütteln mit der Hand vergleichbar sind. Für eine Höhe der thixotropen Masse von 30 mm haben wir einen 60—70 mm hohen Raum darüber freigelassen. So hergestellte Proben haben die Konzentration 5,84 g $Al_2O_3$/Lit. Beim Elektrolytzusatz ändert das Sol seine Durchsichtigkeit kaum, aber eine deutliche Zunahme der schönen bläulichen Opaleszenz ist zu erkennen. Da die thixotropen Erscheinungen, außer von der Elektrolytkonzentration, in erster Linie von der Temperatur abhängig sind[7]), haben wir den Versuch im Thermostaten ausgeführt. Als Elektrolyt dient in diesem Versuch nur NaCl.

Nun wurden, wie oben erwähnt, zwei gleiche Serien von Proben thixotroper Systeme mit variierenden NaCl-Konzentrationen hergestellt und im Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten. Es wurde dann bei einer Serie die EZ. nach der Verflüssigung durch Schütteln mit der Hand und bei der anderen durch das Bestrahlen von USW. gemessen.

---

[1]) Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) H. Freundlich, A. Rogowski und K. Söllner, Z. physik. Chem. Abt. A **160**, 469 (1932); H. Freundlich und A. Rogowski, Kolloid-Beih. **37**, 223 (1933); H. Freundlich und K. Söllner, Trans. Faraday Soc. **32**, 966 (1936); H. Freundlich und D. W. Gillings, Trans. Faraday Soc. **34**, 649 (1938).

[3]) O. Kimura, J. chem. Soc. Japan **56**, 842 (1935); E. Thieme, Physik. Z. **39**, 384 (1938).

[4]) G. Schmid, Angew. Chem. **49**, 117 (1936); L. Bergmann, Der Ultraschall (Berlin 1937).

[5]) J. A. Gann, Kolloid-Beih. **8**, 63 (1916); H. Freundlich und L. Bircumshaw, Kolloid-Z. **40**, 19 (1926).

[6]) N. Sata, Kolloid-Z. **71**, 49 (1935).

[7]) A. Szegvari und E. Schalek, Kolloid-Z. **32**, 318; **33**, 326 (1923).

Die EZ. wurde in unserem Versuch definiert als die Zeit, nach welcher — 30 Sekunden nach dem Umdrehen des Reagenzglases — das verflüssigte Gel nicht mehr herunterfließt.

Beim Versuch mit USW. haben wir, wie auch andere Autoren[8]), bemerkt, daß sie besonders auf die Phasengrenzen stark einwirken, so daß durch kurzdauerndes Bestrahlen (unter 30 Sekunden) nur die obere, 5—10 mm starke Schicht des Systems verflüssigt wird. Bei dieser Einwirkungsdauer kann der Einfluß der Temperatur vernachlässigt werden. Da aber bis zur vollkommenen Verflüssigung der ganzen Masse etwa 1—3 Minuten lang dauerndes Bestrahlen nötig und dadurch ein merklicher Fehler bei der Messung der EZ. wegen der Temperaturerhöhung nicht zu vermeiden ist[9]), haben wir den USW.-Versuch folgendermaßen ausgeführt. Die im Thermostaten auf konstanter Temperatur gehaltene Probe verflüssigten wir zunächst durch Schütteln mit der Hand und bestrahlten erst danach 30 Sekunden mit USW. Hierauf wurden die Gläser so schnell wie möglich wieder in den Thermostaten eingebracht und die EZ. bestimmt.

### 3. Experimentelle Ergebnisse.

Durch einen Vorversuch haben wir gefunden, daß die EZ. nicht nur von der Elektrolytkonzentration und der Temperatur, sondern auch von der Zeitdauer abhängig ist, die seit der Herstellung des thixotropen Systems verflossen ist. Mit anderen Worten: die EZ. zeigt Alterungserscheinungen. So haben wir die zeitliche Änderung der EZ. verfolgt. Der Temperatureinfluß wurde durch den Versuch bei 20° C und 30° C verglichen. Die Ergebnisse sind in Fig. 1—5 zusammengestellt. Der Einfachheit halber wurden die entsprechenden Tabellen mit Zahlenwerten weggelassen.

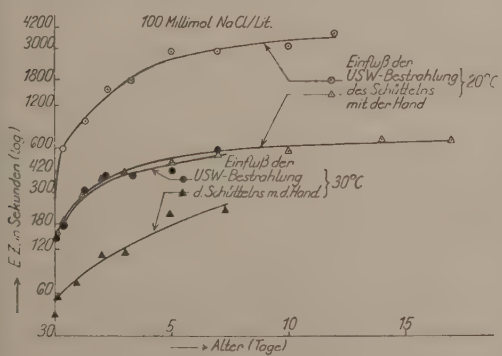

100 Millimol NaCl/Lit.
Einfluß der USW-Bestrahlung des Schüttelns mit der Hand } 20°C
Einfluß der USW-Bestrahlung d. Schüttelns m. d. Hand } 30°C
E.Z. in Sekunden (log.)
Alter (Tage)

Fig. 1

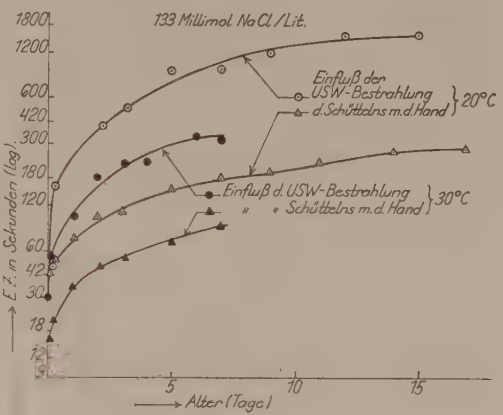

133 Millimol NaCl/Lit.
Einfluß der USW-Bestrahlung d. Schüttelns m. d. Hand } 20°C
Einfluß d. USW-Bestrahlung " " Schüttelns m. d. Hand } 30°C
E.Z. in Sekunden (log.)
Alter (Tage)

Fig. 2

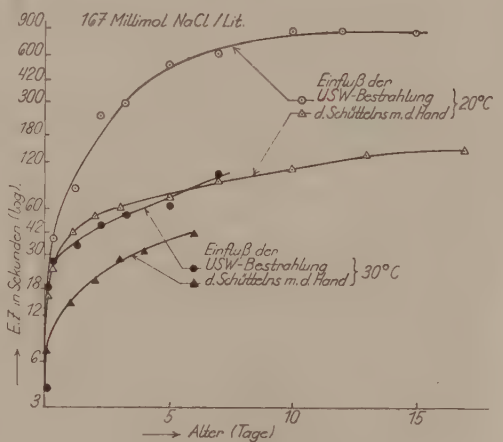

167 Millimol NaCl/Lit.
Einfluß der USW-Bestrahlung d. Schüttelns m. d. Hand } 20°C
Einfluß der USW-Bestrahlung d. Schüttelns m. d. Hand } 30°C
E.Z. in Sekunden (log.)
Alter (Tage)

Fig. 3

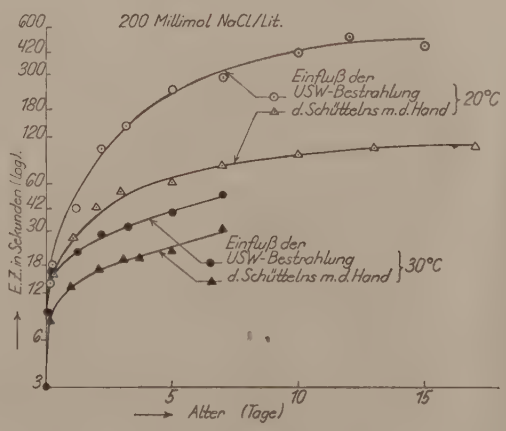

200 Millimol NaCl/Lit.
Einfluß der USW-Bestrahlung d. Schüttelns m. d. Hand } 20°C
Einfluß der USW-Bestrahlung d. Schüttelns m. d. Hand } 30°C
E.Z. in Sekunden (log.)
Alter (Tage)

Fig. 4

[8]) Loc. cit. Kolloid-Beih. **37**, 233.
[9]) Loc. cit. Kolloid-Beih. **37**, 233.

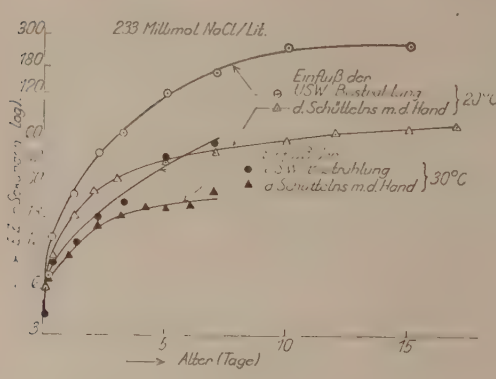



Fig. 5

4. Diskussion.

Zuerst möchten wir darauf aufmerksam machen, daß die EZ. der Thixotropie eine Abhängigkeit von der Alterung zeigt. Aus den Figuren ersieht man, daß die EZ. in allen Fällen mit der Zeit zunimmt, um dann nach 6—14 Tagen einen Grenzwert zu erreichen. Wenn man die Thixotropie als eine Vorstufe der Koagulation betrachtet[10]), dann ist es sehr leicht möglich, daß beim Übergang vom Sol zum thixotropen Gel eine Vergrößerung der Teilchen durch Elektrolytzusatz stattfindet. Die obenerwähnte Zunahme der Opaleszenz, welche wir beim Elektrolytzusatz zum Sol beobachten konnten, dürfte die Annahme wohl unterstützen. Da nämlich der feste (Gel-) Zustand die stabilere Form[11]) ist, in die das thixotrope System beim Altern übergeht, könnte der Einfluß auf die Hydratation, die Diffusion des Elektrolyten in den Hydratationsschichten, die Adsorptionsorientierung usw., welche sich hauptsächlich im Gelzustand vollziehen, auf die durch das Altern verursachte Dispersitätsänderung zurückgeführt werden. Die EZ. nach Schütteln mit der Hand und USW.-Bestrahlung sind sehr verschieden voneinander, wie wir vermutet haben.

Die Viskositätsabnahme hochpolymerer Substanzen durch den Einfluß der USW. hat man als Depolymerisation erklärt[12]). Dann würden also die USW. bei der thixotropen Umwandlung außer der Verflüssigung noch andere Wirkungen direkt an den Teilchen des verflüssigten Systems ausüben können. Da man die Teilchen in thixotropen Systemen auch im verflüssigten Zustand nicht mehr als einzelne primäre Partikeln, wie im Ausgangssol, sondern wegen des Elektrolytzusatzes schon als einigermaßen zusammengesetzte Teilchengruppen ansehen muß, ist eine direkte Einwirkung der USW. auf diese Aggregationen nicht ausgeschlossen.

Aus dem gleichen Grunde wie im Falle der Viskositätsabnahme hochpolymerer Substanzen, könnte man hier vielleicht annehmen, daß durch USW.-Bestrahlen die aggregierten Partikeln thixotroper Systeme in kleinere Teilchen als durch das Schütteln mit der Hand zerteilt werden und dadurch die Verlängerung der EZ. hervorrufen.

Beim USW.-Versuch beobachtet man ein schönes Beispiel der entgasenden Wirkung[13]). Die mit der Hand geschüttelte Probe ist stark mit Luftblasen durchsetzt[14]), welche dem System auch noch nach dem Erstarren ein trüb-weißes Aussehen geben. Beim Bestrahlen mit USW. sieht man deutlich, wie die feinen Bläschen sich zuerst vereinigen und dann als vergrößerte Blasen aufsteigen. Nach dem 5—10 Sekunden langen Bestrahlen ist das System vollkommen entgast und wird ganz klar mit bläulicher Opaleszenz.

Zum Schluß möchten wir noch auf Folgendes hinweisen.

Während der Alterungsversuche haben wir bemerkt, daß die Änderung der EZ. nicht nur vom Alter des Systems, sondern auch von der Einwirkungsdauer des Schüttelns bzw. USW.-Bestrahlens stark abhängig ist. So z. B. stellten wir zwei Proben mit gleicher Elektrolytkonzentration und initialer EZ. her. Die eine ließ man ruhig stehen, während mit der anderen täglich die thixotrope Umwandlung ausgeführt wurde. Nach 14 Tagen ließ sich feststellen, daß die EZ. der letzteren etwa doppelt so groß war, als die der ersten, wie aus der folgenden Tabelle I ersichtlich ist.

Tabelle I.

| | NaCl-Konz. Millimol/Lit. | EZ. (in Sekunden) Anfangs-EZ. | Nach 14 Tagen |
|---|---|---|---|
| Ohne Schütteln gealtert | 167 | 14 | 72 |
| Jeden Tag geschüttelt | 167 | 14 | 138 |

Daraus geht hervor, daß die Thixotropie eine zu komplizierte Erscheinung ist, um sie schon in allen Teilen quantitativ zu erfassen. In dieser Arbeit haben wir nur die Alterungserscheinungen

[10]) H. Freundlich, „Thixotropy", Actualités scientifiques et industrielles, Nr. 267 (Paris 1935).
[11]) H. Freundlich und H. L. Röder, Trans. Faraday Soc. **34**, 308 (1938).
[12]) Loc. cit. Physik. Z. **39**, 384.
[13]) Loc. cit. L. Bergmann, „Der Ultraschall" (Berlin 1937).
[14]) Loc. cit. Kolloid-Z. **40**, 19 (1926).

und die Wirkung von USW. auf die Thixotropie untersucht. Unsere Resultate stehen aber nicht mit denen der anderen Autoren im Einklang.

Die quantitativen Untersuchungen werden auch mit anderen thixotropen Substanzen fortgesetzt.

Zusammenfassung.

1. Der Einfluß von USW. auf thixotrope Systeme von $Al_2O_3$ wurde untersucht.

2. Es wurde gefunden, daß die EZ. eines thixotropen Systems Alterungserscheinungen zeigt, und zwar nimmt sie nach der Herstellung des Systems (nach dem Elektrolytzusatz) zu, um nach 1—2 Wochen einen Grenzwert zu erreichen.

3. USW. verlängern die EZ. mehr als Schütteln mit der Hand.

Aus der Parallelität der Viskositätserniedrigung hochpolymerer Substanzen durch USW.-Bestrahlung wurde geschlossen, daß die USW. auf thixotrope Systeme nicht nur einfach verflüssigend einwirken, sondern weiter die Aggregationen in kleinere Teilchen aufspalten und dadurch die Änderung der Hydratation bzw. der Verteilung des adsorbierten Elektrolyten und die Veränderung der EZ. verursachen können.

5. Der Temperatureinfluß wurde untersucht durch Messung bei 20° C und 30° C. Er verkürzt die EZ., wie auch von Szegvari festgestellt wurde.

6. Es wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die EZ. nicht nur vom Alter des Systems, sondern auch von der gesamten Schütteldauer, also auch von der Häufigkeit der Umwandlung des thixotropen Systems abhängig ist.

---

*Aus dem Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Mass., U. S. A.*

# Zur Kenntnis der allgemeinen Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße

*Von E. A. Hauser und D. S. le Beau.*

(Eingegangen am 4. Oktober 1938)

Es ist seit langem bekannt, daß die Viskosität hochdisperser Systeme bei gleichem Gehalt an dispersem Anteil mit steigender Teilchengröße zunimmt[1]). Dies ist durch zahlreiche Untersuchungen an Lösungen hochmolekularer Stoffe in den letzten Jahren zur Genüge sichergestellt worden. Wir wollen hier von der spezielleren Frage absehen, ob diese Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße eine einfach lineare ist, wie z. B. von H. Staudinger behauptet wird, oder aber eine kompliziertere z. B. S-förmige Funktion darstellt, in der nur ein mittleres Stück der Kurve praktisch linear ist. [Wo. Ostwald, K. H. Meyer und van der Wyk, W. Kuhn u. a.[2]).] Diese allgemeine Symbasie zwischen Viskosität und Teilchengröße gilt indessen nur bis zu Teilchen mittlerer Größe, sofern wir das ganze Gebiet disperser Systeme in Betracht ziehen. Nach W. Kuhn[3]) ist z. B. die spezifische Viskosität theoretisch proportional der Quadratwurzel aus der Zahl der Kettenglieder. Dies muß eine zur Teilchengrößenachse konkav gekrümmte Kurve ergeben. Bei sehr großen Molekülen wird also der Viskositätsanstieg zunehmend kleiner.

Die bekannten Messungen von S. Odén[4]) am kolloiden Schwefel haben auf der anderen Seite gezeigt, daß im Gebiete gröberer Dispersionen, d. h. nicht ausgesprochen hochdisperser Systeme, eine der vorigen entgegengesetzte Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße besteht. Schwefelsole zeigen eine Erhöhung der Viskosität mit Abnahme der Teilchengröße des dispersen Anteiles. Wenn man diese und andere Beobachtungen zusammenfaßt, so kommt man zu dem ebenfalls schon seit längerer Zeit gezogenen Schluß[5]), daß die allgemeine, sämtliche Dispersitätsgrade umfassende Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße theoretisch eine Maximumfunktion sein soll. Die Viskosität gleichkonzentrierter Sole sollte daher theoretisch bei mittlerer Teilchengröße am größten sein. Wo. Ostwald und R. Riedel (loc. cit.) konnten beispielsweise in der Serie homologer Metallseifen tatsächlich ein solches Maximum finden. Wo. Ostwald faßt die charakteristischen „viskosi-

[1]) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Grundriß, 2. Aufl. (Dresden 1911), 217ff.

[2]) Siehe z. B. die Diskussion bei Wo. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Z. **70**, 67 (1935); **81** 195 (1937).

[3]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934).

[4]) S. Odén, Nov. Acta Reg. Soc. Sci. Upsal., Ser. IV, **B**, Nr. 4 (1913).

[5]) Wo. Ostwald, loc. cit. (1911), sowie die weiteren zitierten Arbeiten.

metrischen Entmischungskurven“[6]), z. B. der kritischen Flüssigkeitsgemische als Beweise solcher Dispersitäts- und Viskositätsänderungen mit einem Maximum in einem mittleren Dispersitätsgebiet auf.

Es steht außer Zweifel, daß für eine weitere Sicherstellung dieses allgemeinen Schlusses eine größere Zahl von Messungen wünschenswert wäre. Dies gilt insbesondere für den zweiten Ast dieser Maximumkurve, d. h. Messungen, die, entsprechend den Odén'schen Versuchen, im Gebiete relativ großer Teilchen angestellt werden. Im Zusammenhang mit umfangreichen Messungen an Bentonitsolen[7]) hatten wir auch Gelegenheit die Viskosität von Solen mit verschiedener Teilchengröße zu ermitteln.

Die Herstellung der Sole erfolgte nach der von Hauser und Reed[8]) angegebenen Methode. Die durch vorsichtige Dispersion des trockenen Bentonits hergestellte, ungefähr 1,5proz. Suspension wird erst durch einfache Sedimentation von den gröbsten, aus Quarz und Feldspat bestehenden Verunreinigungen befreit. Das verbleibende Sol weist nun, je nach der Herkunft des Rohmaterials, einen Trockensubstanzgehalt von ungefähr 0,75—1,0 Proz. auf. Da die größten plättchenförmigen Bentonitteilchen nicht mehr als einen theoretischen Kugeldurchmesser von 250 m$\mu$ aufweisen, sind diese Sole sehr stabil und durch gewöhnliche Sedimentation selbst nach Ablauf monatelanger Standperioden nicht systematisch zu fraktionieren. Dies gelingt hingegen bei Anwendung der bekannten Superzentrifugen (Sharples). Auf Grund einer von Hauser und Reed (loc. cit.) ausgearbeiteten mathematischen Formulierung des Zentrifugalvorganges ist es nun möglich, eine rationelle Fraktionierung und gleichzeitige Bestimmung der durchschnittlichen Teilchengröße der Einzelfraktionen durchzuführen. Die einzelnen Fraktionen werden an der Wand des Zentrifugengehäuses in Form von Gelen abgeschleudert, und zwar so, daß die gröbsten Teilchen dem Einlauf, die feinsten dem Überlauf am nächsten liegen. Nach Entnahme der im Zentrifugengehäuse eingelegten Niederschlagsmembran kann man die Gele bandförmig in festgelegten Abständen von der Einlaufstelle abnehmen und erhält somit Bentonitgele, deren disperser Anteil nur einem bestimmten Teilchengrößenbereich entspricht. Durch Redispersion dieser Gele und abermalige Zentrifugierung bei geringerer Durchlaufmenge ist es möglich, eine Verfeinerung der Fraktionierung zu erzielen. Eine mehrfache Wiederholung dieses Vorganges führt schließlich zu praktisch monodispersen Fraktionen von bekannter Teilchengröße.

Die so erzielten monodispersen Fraktionen wurden durch Verdünnung auf gleiche Konzentration gebracht und ihre absolute Viskosität mit Hilfe des Höppler'schen Viskosimeters bestimmt; da die untersuchten Bentonitsuspensionen bekanntlich leicht zur Ausbildung einer Strukturviskosität neigen, wurden die Messungen der Sole erst nach Erreichung stabiler Viskositätswerte durchgeführt. Die Ergebnisse sind aus Tabelle I ersichtlich, Fig. 1 gibt eine graphische Darstellung.

Tabelle I.

Absolute Viskosität von Bentonitsuspensionen. T = 25° C.

| Teilchendurchmesser in m$\mu$ | Viskosität in Cp. |
|---|---|
| 10 | 14,1 |
| 14 | 5,6 |
| 23 | 4,7 |
| 48 | 2,0 |
| 150 | 2,0 |
| 200 | 2,0 |

(Die Viskositätswerte sind auf eine Dezimale abgerundet.)

Die Tabelle I und Fig. 1 zeigen, daß wir es hier in der Tat mit einem typischen absteigenden Ast der postulierten allgemeinen Maximumkurve der Viskosität-Teilchengrößenfunktion zu tun haben. Die absolute (und damit auch die relative und „spezifische“ Viskosität) nimmt mit zunehmender Teilchengröße steil ab, um dann in den gröbsten Fraktionen praktisch konstant zu bleiben.

Die Viskositätswerte der gröberen Fraktionen sind nur mehr ungefähr doppelt so groß wie der Wert des Dispersionsmittels (Cp 25° C = 0,893). Der Umstand, daß die Viskosität der groben Dispersionen sich nicht noch näher an die des reinen Dispersionsmittels annähert, sowie der ganz außerordentlich hohe Anstieg im Bereich der kleinsten Teilchenfraktionen dürfte auf die, durch unsere anderen Arbeiten[9]) erwiesene starke

[6]) Wo. Ostwald, Kolloidwissenschaft, Elektrotechnik und heterogene Katalyse (Dresden und Leipzig 1930), 25.

[7]) Bentonit ist ein Sammelbegriff für kolloide Tone, deren Hauptbestandteil das mineralogisch als Montmorillonit bekannte Aluminium-hydrosilikat ist.

[8]) Hauser und Reed, J. physic. Chem. **40**, 1169 (1936); **41**, 911 (1937).

[9]) J. physic. Chem. **42**, 1031 (1938).

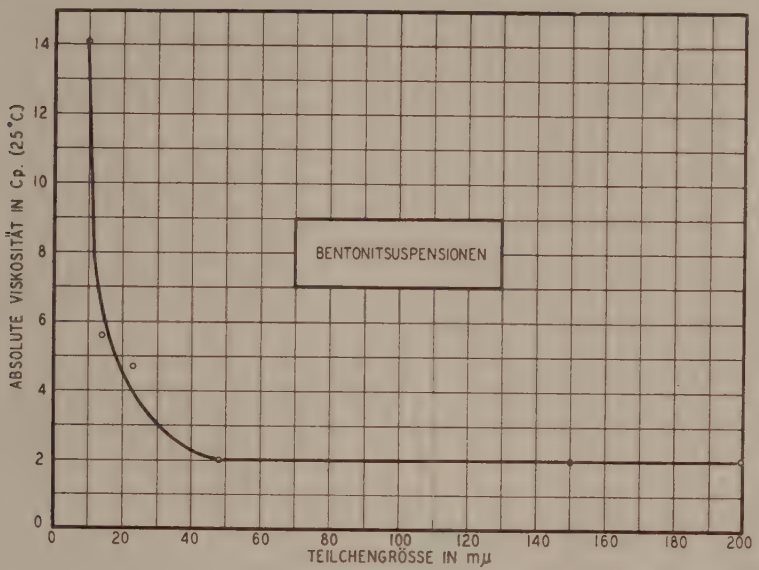



Fig. 1

Wasserbindung (Hydratation) der dispergierten Bentonitteilchen zurückzuführen sein.

Zusammenfassung.

Es werden Viskositätsmessungen an verdünnten Bentonitsolen von bekannter Teilchengröße (10—200 mμ) mitgeteilt. Die Viskosität nimmt mit zunehmender Teilchengröße bis zu einem konstanten Wert ab. Es liegt hier also ein weiteres Beispiel für den noch wenig untersuchten absteigenden Ast der von Wo. Ostwald postulierten Maximumkurve der allgemeinen Funktion zwischen Viskosität und Teilchengröße vor. Der außerordentliche Anstieg der Viskosität im Gebiete der Fraktionen mit kleinstem Teilchendurchmesser, sowie die, im Vergleich zum reinen Dispersionsmittel, noch verhältnismäßig hohe Viskosität der groben Fraktionen wird auf den hohen Hydratationsgrad des dispersen Anteiles zurückgeführt.

---

*Aus dem Chemischen Laboratorium der N. V. Hollandsche Kunstzijde Industrie, Breda, Holland.*

# Beiträge zur Kenntnis des Deformationsmechanismus und der Feinstruktur der Hydratzellulose. V.[1])

## Die „mechanischen Eigenschaften" der Hydratzellulose. (Ein Versuch zur Einordnung der mechanischen Eigenschaften künstlicher Zellulosefäden verschiedenen Orientierungsgrades in ein wissenschaftliches System.)

(Eingegangen am 3. Oktober 1938)

*Von P. H. Hermans (Breda-Ginneken).*
*(Nach Versuchen von J. de Booys und D. Vermaas.)*

## § 1. Einleitung.

Schon in der Einleitung zur ersten Mitteilung haben wir darauf hingewiesen, daß bislang sehr wenig grundlegendes bekannt war über die Vorgänge, die sich bei der mechanischen Deformation natürlicher und künstlicher Zellulosefasern abspielen.

Man wußte, daß bei weitgehender Verformung, besonders weniger gut orientierter Präparate, eine „plastische" Deformation stattfindet, bei der durch irgendeine Art „mizellaren Fließens" eine Orientierung des kristallinen Anteiles erfolgt[2]). In der Literatur weit verbreitet

[1]) I.—IV. Mitteilung, Kolloid-Z. **81**, 143, 300 (1937); **82**, 58; **83**, 71 (1938).

[2]) Über die Art dieser Orientierung mit Bezug auf die stattgefundene Deformation siehe insbesondere die schöne grundlegende Arbeit von Wayne A. Sisson, J. physic. Chem. **40**, 343 (1936).

findet man die Behauptung, daß dabei ein „aneinander Vorbeigleiten" der aus gebündelten Hauptvalenzketten bestehenden, wurmartigen Mizellen stattfinden würde. Eine nähere Aufklärung des Mechanismus dieser Vorgänge stand aber noch aus.

Ein rationelles Studium der wichtigen Deformationsvorgänge von Faserstoffen wurde von O. Kratky im Jahre 1933 theoretisch angebahnt und seitdem in einer Reihe von interessanten und grundlegenden Arbeiten fortgeführt[3]).

Gebrauchmachend von den theoretischen Ergebnissen Kratky's und fußend auf eigenen neuen Untersuchungen haben wir unserseits neuerdings Beiträge zu diesem Thema geliefert[4]) und gezeigt, daß bei der Dehnung isotroper Hydratzellulosefäden nicht in erster Linie ein „aneinander Entlanggleiten" der Mizelle stattfindet, sondern, daß diese Objekte sich verhalten, als ob netzartige Strukturen darin vorlägen.

In diesen Arbeiten haben wir auch, ebenfalls in enger Anlehnung an die Ergebnisse Kratky's, versucht, eine weiter ausgebaute Theorie des Feinbaues und des plasto-elastischen Verhaltens der Hydratzellulose zu entwickeln.

Bei dem heutigen Stande der Dinge scheint es berechtigt zu sein, nunmehr auch ein rationelles Studium der, besonders auch vom technischen Gesichtspunkte aus gesehen, wichtigen mechanischen Eigenschaften der Hydratzellulose zu versuchen. Der einzige bisher hierzu vorliegende Versuch von H. Mark[5]) muß heute als gescheitert betrachtet werden, da er von Voraussetzungen ausgeht, die sich inzwischen als sicher ganz unrichtig herausgestellt haben[6]).

Über die Festigkeit und Dehnbarkeit von Zellulosepräparaten liegt eine sehr große Zahl von Schriften vor, die aber hauptsächlich rein beschreibender Art sind und noch verhältnismäßig wenig anders als auf rein spekulativer Grundlage zum tieferen Verständnis des Problems beigetragen haben[7]).

Das Schrifttum enthält weiter manche Betrachtungen über den Verlauf der Zugkraft-Dehnungs-Kurven verschiedener natürlicher und künstlicher Faserstoffe im Vergleich zueinander und zu den Kurven anderer Substanzen, wie Kautschuk und sonstiger plastischer Materialien, und es schließt sich dann oft der Versuch an, die Unterschiede bzw. die Übereinstimmung verschiedener Kurvenverläufe auf Grund des Feinbaues der betreffenden Substanzen theoretisch zu deuten oder dieselben nach Typen zu klassifizieren[8]).

Es muß aber betont werden, daß, wo immer in solchen Arbeiten bisher die Rede war von künstlichen Fäden (oder Filmen) aus Hydratzellulose, man sich entweder gar nicht, oder nur in ungenügender Weise, Rechenschaft gegeben hat über deren anfänglichen Orientierungszustand. So wurden aus verschiedenartig verlaufenden KD-Kurven[9]) Folgerungen gezogen über Unterschiede im Feinbau und Deformationsmechanismus von z. B. Kautschuk und Viskosefäden, beim Vergleich von amorphen, im Anfangszustande unorientierten Kautschukpräparaten mit bis zu einem bestimmten, jedoch nicht definierten, Grade orientierten Zellulosepräparaten.

Wie irreführend solche Folgerungen dann sein können, ergibt sich aus der Tatsache, daß schon Zellulosepräparate verschiedener Anfangsorientierung sehr große Unterschiede im Verlauf ihrer KD-Kurven aufweisen. Zwar wurde bisher verschiedentlich das Bestehen solcher Unterschiede, wie man sie z. B. finden kann bei der Prüfung von Viskosefolien in und quer zur Machinenrichtung, erörtert[10]), aber diesem Umstand wurde bisher viel zu wenig Rechnung getragen.

Man kann sogar behaupten, daß der Verlauf der KD-Kurven für homogene und isotrope, sich also im Nullpunkte der Orientierung befindliche Zellulosepräparate bislang gar nicht bekannt war. Solche Kurven wurden vor kurzem erstmalig von uns beschrieben[11]). Bei feuchten Präparaten zeigt ihr Verlauf nun große Ähnlichkeit mit den KD-Kurven des Kautschuks und der Wolle[12]).

Diese Hinweise dürften vorläufig genügen um zu zeigen, daß eine eingehende Revision der bisherigen Ansichten und Aussagen zu diesem Thema geboten erscheint. Wir hoffen, in anderen Arbeiten darauf noch zurückzukommen.

---

[3]) Kolloid-Z. **64**, 213 (1933); **68**, 347 (1934); **70**, 14 (1935); **80**, 139 (1937); **84**, 149 (1938).

[4]) Siehe Fußnote 1.

[5]) H. Mark, Papierfabrikant **30**, 197 (1930); Rayon Record **1932**, 498; Trans. Faraday Soc. **29**, 6 (1933); Erg. Techn. Röntgenk. **4**, 75 (1934).

[6]) Vgl. Hermans, Kolloid-Z. **81**, 148 (1937).

[7]) Ein Versuch zu einer Zusammenstellung verschiedener theoretischer Grundbegriffe und Möglichkeiten machten neuerdings Guth und Rogowin, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien Abt. IIa, **145**, 531 (1936).

[8]) Vgl. z. B. H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932); R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938).

[9]) Diese Abkürzung werden wir weiter gebrauchen für Kraft-Dehnungs(„Stress-Strain")-Kurven.

[10]) Siehe besonders G. van Iterson jr., Trans. Faraday Soc. **29**, 8 (1932); Chem. Weekbl. **30**, 12 (1933). Auch für Kautschuk sind solche Unterschiede bekannt; W. de Visser: Calender Effect and Shrinkage Effect of Unvulcanised Rubber (London 1932).

[11]) II. und IV. Mitteilung; vgl. Fußnote 1.

[12]) Vgl. weiter unten (Abschnitt 3).

In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns zunächst einmal etwas eingehender befassen mit den mechanischen Eigenschaften der Hydratzellulose, und zwar auf Grund von Versuchen mit den nämlichen Objekten, die wir auch bei unseren vorangehenden Arbeiten verwendet haben: im gequollenem Zustande etwa 1 mm dicke Zellulosefäden, die sich aus Viskose mühelos in homogenem und isotropem Zustande herstellen lassen und deren Herstellung schon früher von uns beschrieben wurde[13]). Diese Objekte eignen sich, wie wir schon zur Einleitung der I. Mitteilung betonten, besonders gut für grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen, im Gegensatz zu den bisher bekannten und beschriebenen künstlichen Zellulosefäden, die weder isotrop noch im Querschnitt homogen strukturiert sind.

Wir wollen uns weiter in dieser Mitteilung hauptsächlich beschränken auf eine rein formelle und phänomenologische Darstellung der Versuchsergebnisse über die mechanischen Eigenschaften dieser Fäden. Es soll dabei der Versuch gemacht werden, ein geschlossenes System für die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von Zellulosefäden verschiedenen Orientierungs- und Quellungsgrades zu entwerfen.

Wir behalten uns vor, in späteren Mitteilungen auf ihre theoretische Deutung, ihren Zusammenhang mit dem von diesen Fäden inzwischen entwickelten Strukturbilde und auf die vorhin erwähnte rationelle Ableitung der KD-Kurven aus diesem Bilde näher zurückzukommen.

## § 2. Über das Maß der „Festigkeit" und der „Dehnung".

Bei der Messung der „mechanischen Eigenschaften" der Kunstfäden wird in der Praxis ein Fadenstück auf dem Dynamometer eingespannt, mit einer bestimmten Geschwindigkeit bis zum Bruch gedehnt und dann die „Bruchfestigkeit" und die „Bruchdehnung" auf dem Apparat abgelesen. Erstere wird dann bezogen auf einen bestimmten „Titer" (Garnnummer), und zwar ausgedrückt in Gramm pro „Denier" bzw. pro 100 Deniers[14]). Als Denier nimmt man dabei den Denier des ursprünglichen ungedehnten Fadens.

In der KD-Kurve, welche den gesamten Verlauf der auf den Faden ausgeübten Zugkraft vom Versuchsanfang bis zum Bruchpunkte als Funktion des Dehnungsgrades darstellt, wird die Kraft meistens ebenfalls auf den Denier des ursprünglichen Fadens bezogen[15]). Findet man für zwei verschiedene Fäden gleichen Titers dieselbe Bruchfestigkeit, jedoch eine verschiedene Bruchdehnung, so betrachtet der Praktiker dennoch diese beiden Fäden als Fäden gleicher Festigkeit. Im Moment des Bruches war aber der Faden mit der höchsten Bruchdehnung entschieden fester als der andere, weil er in diesem Augenblicke einen geringeren Querschnitt bzw. einen niedrigeren Titer aufwies.

Für die wissenschaftliche Untersuchung empfiehlt es sich daher, die Zugkraft bzw. die Festigkeit des Fadens für jeden Grad der Dehnung, und also auch für die Bruchdehnung, umzurechnen entweder auf den jeweiligen Titer oder auf den jeweiligen Querschnitt. (In letzterem Falle ist die Zugkraft z. B. in kg/mm² auszudrücken.) Besonders notwendig erscheint dies dann, wenn, wie in dieser Arbeit, Fäden mit stark verschiedenen und z. T. sehr hohen Dehnungsgraden miteinander verglichen werden sollen.

Da bei der Dehnung lufttrockner Zellulosefäden das Volum des Fadens bei der Dehnung praktisch konstant bleibt[16]), macht es dann keinen Unterschied, ob auf dem veränderlichen Titer (Gewicht pro Längeneinheit) oder auf dem veränderlichen Querschnitt umgerechnet wird. Anders wird dies aber, wenn auch mit gequollenen Fäden gearbeitet werden soll. In der Praxis ist es üblich, die Bruchfestigkeit eines nassen Kunstseidenfadens ebenfalls zu beziehen auf den Titer des ursprünglichen trocknen Fadens. Da die Längenquellung der Kunstseide verhältnismäßig gering ist und etwa zwischen 2 und 6 Proz. schwankt, bekommt man also innerhalb dieser Schwankung ungefähr dasselbe Resultat, wie wenn man sich auf den Titer des ungedehnten nassen Fadens bezogen hätte[17]). Würde man jedoch die Festigkeit in kg/mm² ausdrücken, dann würde, wegen der erheblichen Breitenquellung des Fadens, die Naßfestigkeit ein viel kleinerer Bruchteil der Trockenfestigkeit sein als beim erstgenannten Verfahren[18]).

[13]) Kolloid-Z. **81**, 321 (1937).

[14]) Bekanntlich wird der Denier gegeben durch das Gewicht in Dezigramm einer Fadenlänge von 900 Meter. Als rationelles Maß für den „Titer" käme das Fadengewicht in g pro cm in Frage (1 Denier = $1{,}111 \cdot 10^{-6}$ g/cm). Dieses Maß ist jedoch für praktische Zwecke weniger geeignet und nicht eingeführt.

[15]) Bei durch automatische Registrierung aufgenommenen KD-Kurven ist das so wie so der Fall.

[16]) Vgl. 3. Mitteilung.

[17]) In der Praxis wird eine Korrektur für die Längenquellung in diesem Falle nicht gemacht, was jedoch bei genauen Messungen sicher als unrichtig anzusprechen ist.

[18]) Der Querschnitt eines nassen Kunstseidefadens ist bekanntlich 90—100 Proz. größer als der Querschnitt des trocknen Fadens.

Da es nun letzten Endes die im Faden vorhandene „Zellulosesubstanz" ist, welche demselben seinen Halt gibt und dessen Eigenschaften uns interessieren, muß vorgezogen werden, die Festigkeit auf den Titer zu beziehen, zumal die hier zur Untersuchung kommenden Fäden bei der Dehnung auch sehr große Volumveränderungen aufweisen können (vgl. II. und III. Mitteilung), wodurch ihr Querschnitt sich mehr als proportional und somit in wenig übersichtlicher Weise mit der Dehnung ändern kann.

In dieser Arbeit werden wir denn auch ausschließlich in dieser Weise verfahren und die Festigkeit immer in Gramm pro 100 Denier angeben, und zwar nicht auf den Denier des ungedehnten, sondern immer auf den jeweils wirklich vorhandenen Denier des Fadens bezogen. Bei gequollenen Fäden wird der Denier definiert als der Denier eines hypothetischen, lufttrocknen Fadens, welche pro Längeneinheit ebensoviel trockne Zellulosesubstanz enthält wie der gequollene Faden[19]). (Als „lufttrocken" gilt dabei ein Feuchtigkeitsgehalt von 11,1 Proz. bezogen auf absolut trockne Zellulose.)

Zwar könnte man auch die Festigkeit durch ein rationelleres Maß ausdrücken, in kg/mm² bezogen auf den Querschnitt dieses hypothetischen Fadens, aber wir haben das praktisch übliche Maß g/100 Denier gewählt, weil die so erhaltenen Zahlen für alle, auch technisch an den künstlichen Faserstoffen interessierten Kreise sofort einen mehr geläufigen Anhaltspunkt bieten. Die Zahlen für g/100 Denier können aber durch Multiplikation mit dem Faktor 0,135 leicht in kg/mm² (nach obiger Definition) umgerechnet werden.

## § 3. Die Versuchstechnik und die Kraft-Dehnungskurven isotroper Zellulosefäden.

Wir haben schon in der II. und IV. Mitteilung einige Daten über die KD-Kurven gequollener und lufttrockner isotroper Fäden veröffentlicht. Zur Einführung wollen wir diese Kurven hier erneut abbilden unter Berücksichtigung der nach Abschnitt 2 vereinbarten Maßstäbe.

Das Fasermaterial wurde hergestellt nach den im experimentellen Teil der II. Mitteilung gemachten Angaben aus spinnreifer Betriebsviskose mit 8 Proz. Zellulosegehalt. Eine systematische Untersuchung über den Einfluß von Variationen in der Zusammensetzung und Reife der Viskose, den Abbaugrad der verwendeten Alkalizellulose usw. auf die Eigenschaften der Fäden steht noch aus. Für die später zu beschreibenden geschlossenen Versuchsserien wurde aber immer homogenes Material der gleichen Herstellung gebraucht. Die erhaltenen KD-Kurven sind gut reproduzierbar. Die später abgebildeten experimentellen Kurven sind außerdem immer erhalten durch Mittelwertsbildung aus 4—10 Einzelversuchen. Es war dies erwünscht, da zwar der Gang der Einzelkurven über den größten Teil ihrer gesamten Erstreckung sehr gut übereinstimmt, aber das vom Bruchpunkt des Fadens bestimmte Ende der Kurve leider ziemlichen Schwankungen unterliegt. Die Lage des Bruchpunktes wird begreiflicherweise von manchen Zufälligkeiten beeinflußt und die angegebenen Werte beanspruchen keine große Genauigkeit. Ab und zu vorkommende besonders niedrige Werte, und solche Beobachtungen, bei denen der Faden an einem von den eingeklemmten Enden, statt irgendwo im frei eingespannten Teil, brach, wurden nicht berücksichtigt[20]).

Es hat sich weiter ergeben, daß, wenn es nicht nur um den allgemeinen Gang der KD-Kurven, sondern auch um einigermaßen genaue Bruchpunktswerte zu tun ist, das Eingießen der Viskose in die Spinnapparatur mit besonderer Sorgfalt erfolgen muß, um der Bildung immer schwer zu vermeidender, winziger Luftbläschen, die zu schwachen Stellen im Faden Veranlassung geben, vorzubeugen[21]). Die Fäden werden zwischen Stückchen Filtrierpapier in den Klemmen des Schopper'schen Dynamometers festgeklemmt. Das Andrücken der Klemmen soll allmählich und nicht zu schroff stattfinden. Die Einspannlänge war immer 20 cm, die Zuggeschwindigkeit betrug 5—6 cm pro Min.

Von jeder zu prüfenden Fadenart wurden durch Vorversuche bestimmt: das Fadenvolum $\varphi$ in mm³ pro Meter (durch Messung von Länge und Durchmesser); das Gewicht G der in einem Meter enthaltenen absolut trocknen Zellulose in mg (durch zweistündiges Trocknen bei 105° und Wägen einer gemessenen Fadenlänge). Das spez. Gewicht der lufttrocknen Hydratzellulose wurde zu 1,50 gesetzt (siehe II. und IV. Mitteilung). Es können dann der Quellungsgrad und der Titer des Fadens berechnet werden. Der Quellungsgrad Z ist in

[19]) Das ist also nicht gleichbedeutend mit dem Denier des entquollenen (getrockneten) Fadens, da die hier untersuchten Fäden zum Teil eine sehr große Längenquellung aufweisen.

[20]) Man könnte auch die Auffassung verteidigen, daß der höchste der beobachteten Bruchwerte als maßgebend anzusehen sei. Im folgenden haben wir uns jedoch immer auf Mittelwerte basiert.

[21]) Vor Anfang des Spinnens muß dann außerdem die Viskose im Spinnrohr 12 Stunden stehen bleiben, während das Rohr ab und zu geklopft wird.

Übereinstimmung mit der früheren Mitteilung IV (S. 73) definiert als das Verhältnis des gemessenen Fadenvolums zu dem Volum der darin enthaltenen lufttrocknen Zellulose und ist somit gleich $\varphi \cdot 0{,}9 \cdot 1{,}50/G$.

Der Titer in Denier ist gemäß der in Abschnitt 2 gegebenen Definition gleich $9\ G/0{,}9 = 10\ G$.

Zur Aufnahme der KD-Kurven wurde während der Dehnung der Dehnungsgrad und die Zugkraft gleichzeitig von zwei Beobachtern in bestimmten Intervallen abgelesen. Die in g abgelesenen Kraftwerte wurden dann für jede Beobachtung auf den jeweiligen Titer des Fadens in g/100 Denier umgerechnet.

Der Raumersparnis und der Übersichtlichkeit wegen werden wir auf eine Wiedergabe der Einzelversuchsergebnisse verzichten und davon nur einige typische Beispiele geben. Als Beispiele für die Schwankungen in den Einzelwerten der Bruchpunktsbestimmungen seien folgende Ergebnisse von Parallelversuchen mitgeteilt:

Lufttrockene isotrope Fäden: Bruchfestigkeit (g/100 Denier) 110 — 123 — 110 — 124 — 107 — 116 — 112 — 111 — 99. Mittel 112. — Bruchdehnung (Proz.) 154 — 151 — 118 — 145 — 134 — 133 — 131 — 125 — 122. Mittel 135.

Dieselben Fäden in Wasser gequollen: Bruchfestigkeit: 118 — 86 — 88 — 99. Mittel 100. — Bruchdehnung: 144 — 125 — 127 — 136. Mittel 133.

Als Beispiel einer vollständigen Versuchsreihe geben wir die Tabelle I, welche ebenfalls auf die vier letztgenannten gequollenen Fäden Bezug hat. In der ersten Spalte sind die jeweiligen Denierwerte, in der zweiten Spalte die zugehörigen Dehnungsgrade und in der letzten Spalte die mittleren Zugkraftswerte eingetragen. In den unteren Reihen sind Bruchdehnung (BD) und Bruchfestigkeit (BF) verzeichnet.

Die Fig. 1 zeigt die folgenden KD-Kurven isotroper Fäden:

I. Frischer Xanthogenatfaden, stark gequollen.

II. Aus I. durch Erhitzen in der Spinnflüssigkeit (Ammonsulfat spez. Gew. 1,08) erhaltener stark gequollener Hydratzellulosefaden.

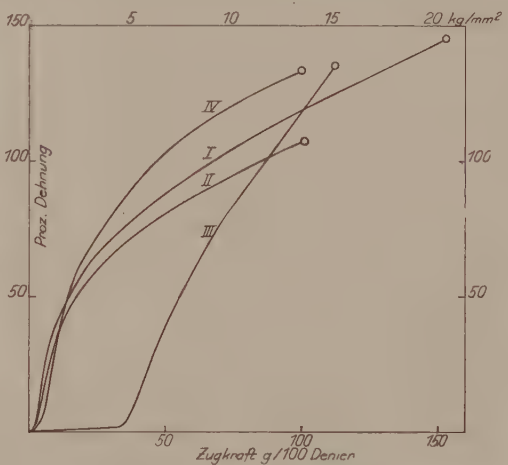



Fig. 1. KD-Kurven einiger isotropen Zellulosefäden; I, II und IV gequollen, III lufttrocken.

Tabelle I. Beispiel einer vollständigen Versuchsreihe (4 Fäden).

| Titer (Denier) | Dehnung in Proz. | Zugkraft in g/100 Denier 1 | 2 | 3 | 4 | Mittel |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1038 | 2,5 | 3,66 | 3,66 | 3,66 | 3,38 | 3,6 |
| 1015 | 5 | 4,63 | 4,63 | 4,63 | 4,24 | 4,5 |
| 968 | 10 | 5,68 | 5,68 | 5,68 | 5,68 | 5,7 |
| 888 | 20 | 7,89 | 7,89 | 7,89 | 7,55 | 7,8 |
| 819 | 30 | 9,75 | 9,55 | 10,0 | 9,3 | 9,6 |
| 761 | 40 | 11,8 | 11,6 | 12,1 | 11,8 | 11,8 |
| 710 | 50 | 14,3 | 14,1 | 14,6 | 14,5 | 14,4 |
| 666 | 60 | 18,3 | 18,0 | 18,6 | 18,4 | 18,3 |
| 626 | 70 | 23,2 | 22,8 | 23,5 | 23,2 | 23,2 |
| 592 | 80 | 29,2 | 28,9 | 29,6 | 29,6 | 29,3 |
| 560 | 90 | 36,8 | 36,4 | 37,1 | 37,1 | 36,9 |
| 533 | 100 | 46,9 | 46,5 | 47,3 | 46,9 | 46,9 |
| 517 | 110 | 60,7 | 60,4 | 60,8 | 59,1 | 60,3 |
| 484 | 120 | 75,5 | 75,1 | 75,5 | 73,5 | 75,0 |
| 463 | 130 | 93,0 | — | — | 89,7 | 91,2 |
| 445 | 140 | 111,2 | — | — | — | 111,2 |
| | BD. | 144 | 125 | 127 | 136 | 133 |
| | BF. | 118 | 86 | 88 | 99 | 100 |

Tabelle II. Daten der isotropen Fäden I—IV aus Figur 1 vor der Dehnung.

| | Durchmesser mm | Volum pro m in mm³ | Gewicht pro m (trocken) mg | Quellungsgrad | Titer (Denier) | Feuchtgehalt Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | 0,802 | 505 | 66,4 | 10,26 | 664 | |
| II | 0,651 | 332 | 80,2 | 5,60 | 802 | |
| III | 0,360 | 101,6 | 134 | 1,02 | 1340 | 13,1 |
| IV | 0,485 | 184 | 106,6 | 2,33 | 1066 | |

III. Aus II. durch Trocknen bei Zimmertemperatur erhaltener lufttrockner Hydratzellulosefaden.

IV. Aus III. durch Wiederaufquellen in Wasser erhaltener feuchter Hydratzellulosefaden.

Der Bruchpunkt ist jeweils durch einen Kreis markiert.

Die Tabelle II gibt die Quellungsgrade und einige weitere auf den Anfangszustand dieser Fäden bezüglichen Daten, während in der Tabelle III Bruchfestigkeit in g/100 Denier und kg/mm² (BF), Bruchdehnung (BD) in Proz., relative Bruchlänge ($v$) und nochmals der Quellungsgrad ($z$) zusammengestellt sind.

Tabelle III. Bruchfestigkeit, Bruchdehnung und Quellungsgrad der isotropen Fäden aus Fig. 1.

| | BF g/100 Den. | BF kg/mm² | BD Proz. | v | z |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 153 | 20,6 | 145 | 2,45 | 10,3 |
| II | 101 | 13,6 | 107 | 2,07 | 5,6 |
| III | 112 | 15,1 | 135 | 2,35 | 1,0 |
| IV | 100 | 13,5 | 133 | 2,33 | 2,3 |

Es ergeben sich folgende interessante Feststellungen:

Während bei Kunstseidefäden die Trockenfestigkeit immer bedeutend höher liegt wie die Naßfestigkeit und im allgemeinen mit dem Quellungsgrad abnimmt, findet man bei den isotropen Fäden gar nichts davon. Der hochgequollene Xanthogenatfaden hat sogar die höchste Festigkeit. Vergleicht man den trocknen Faden III mit dem daraus durch Nässen erhaltenen Faden IV, so haben diese ungefähr die gleiche BF und BD.

Die relative Lage der Kurven der gequollenen Fäden I, II und IV im Diagramm ist merkwürdig, aber nicht ohne weiteres erklärbar. Ein bestimmter Gang mit dem Quellungsgrade ist nicht zu erkennen. Im großen und ganzen weisen diese Kurven jedoch den gleichen Verlauf auf. Bemerkenswert sind die für praktische Begriffe schon ziemlich hohen Naßfestigkeiten von 100–150 g/100 Denier, welche beim Xanthogenatfaden am größten sind. In manchen Fällen haben wir aber auch für gequollene isotrope Zellulosefäden anderer Herstellungspartien wiederholt Bruchfestigkeiten von 120–130 g/100 Denier gefunden. Das Erzielen dieser Festigkeiten, die hier mit ganz primitiven Hilfsmitteln erhalten wurden, bedarf in der Viskose-Kunstseidetechnik schon ganz spezieller Maßnahmen.

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß alle Kurven der Fig. 1 im Anfang konvex zur Kraftachse verlaufen $\left(\frac{d^2k}{dv^2} = \text{negativ}\right)$, dann einen Wendepunkt haben $\left(\frac{d^2k}{dv^2} = 0\right)$ und schließlich konkav zur $k$-Achse werden $\left(\frac{d^2k}{dv^2} = \text{positiv}\right)$. Wir werden sehen, daß diese drei Abschnitte bei allen KD-Diagrammen von Hydratzellulosefäden nachgewiesen werden können, also auch bei anisotropen Fäden.

Bei den gequollenen Fäden der Fig. 1 ist der erste Kurvenabschnitt $\left(\frac{d^2k}{dv^2} = \text{negativ}\right)$ ganz klein und bei dem gewählten Darstellungsmaßstab noch kaum richtig zu zeichnen. Sie ist aber nach unseren Beobachtungen zweifellos vorhanden. Wir kommen auf den Verlauf der KD-Kurven noch eingehender zurück, möchten aber schon hier bemerken, daß das Vorkommen dieser drei Abschnitte eine gemeinsame Erscheinung aller KD-Kurven von mizellaren bzw. hochmolekularen Substanzen zu sein scheint und z. B. auch bei Wolle und Kautschuk festgestellt worden ist[22]). Manchmal bedarf es allerdings spezieller Hilfsmittel, um die drei Abschnitte nachzuweisen, oder ist der letzte Kurventeil „entartet" (z. B. gar nicht mehr vorhanden, indem schon vor dem Wendepunkt Bruch eingetreten ist). Dieser gemeinschaftliche Zug der KD-Kurven so verschie-

[22]) Siehe z. B. Wolle: W. Astbury, J. Text. Inst. **23**, 17 (1932); Kautschuk: C. W. Shacklock, India Rubber J. Trans. **8**, 568 (1933); Nitrozellulose: A. V. Blom, Kolloid-Z. **61**, 235 (1932); Äthylzellulose: S. L. Bass und T. A. Kauppi, Ind. Engng. Chem. **29**, 679 (1937).

dener Substanzen darf bei Versuchen zur Interpretation einer speziellen Kurve in Verbindung mit dem Deformationsmechanismus (welche schon an sich noch ein schwieriges Kapitel darstellen) nicht aus dem Auge verloren werden.

Die Fig. 2 zeigt nebeneinander die KD-Kurven von:

I. feuchter isotroper Zellulose (Quellungsgrad 2,3);

II. vulkanisiertem F. L. Smoked Sheet;

III. vulkanisiertem Kongokautschuk (beide ohne Füllstoffe; nach van Rossem und Talen in Kautschuk **1931**, 81);

IV. feuchter Wolle;

V. feuchten Kaseinfäden (Kunstwolle) niederländischer Fabrikation. (Die Daten wurden uns zugleich mit denen der Kurve IV von der N. V. Research, Arnhem [Holland] freundlichst zur Verfügung gestellt. Die Messungen sind mit dem genau arbeitendem Apparat für Elementarfasern nach G. Heim; Chem. Weekbl. **35**, 608 [1938], ausgeführt worden.)

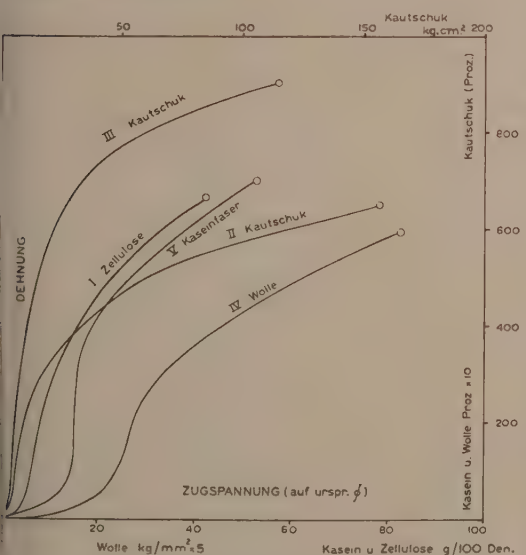



Fig. 2. KD-Kurven von I. feuchter isotroper Zellulose, II. und III. vulkanisiertem Kautschuk, IV. feuchter Wolle, V. feuchter Kaseinfaser (Kunstwolle) (in verschiedenem Maßstab).

Die Darstellungsmaßstäbe sind für die vier Substanzen verschieden gewählt worden und in der Figur angegeben. (Im Gegensatz zu den anderen Figuren dieser Arbeit ist die Zugkraft in Fig. 2 auf den ursprünglichen Querschnitt bezogen.)

Betrachtet man die Fig. 2, dann kommt man eher auf den Gedanken, nach den gemeinsamen Zügen im Deformationsmechanismus dieser Substanzen zu forschen als zu einem Einandergegenüberstellen der Kurventypen, wie es z. B. für Zellulose und Kautschuk bisher des öfteren gemacht worden ist[22a]).

Zwar weist tatsächlich die Gestalt der KD-Kurve eines Viskose-Kunstseidefadens einen erheblichen Unterschied auf gegenüber der KD-Kurve eines Kautschukfadens, aber der Unterschied mit der KD-Kurve der isotropen Zellulose ist ebenso groß. Wie in dem folgenden Abschnitt noch klargestellt werden wird, liegt der Fehler eben darin, daß es keinen Sinn hat, eine KD-Kurve eines vororientierten Fadens einer Substanz zu vergleichen mit der KD-Kurve einer nicht bzw. in stark abweichendem Maße orientierten Probe einer anderen Substanz.

(Es bleibe dahingestellt, ob es nach diesem Grundsatz noch angängig ist, auch die Kurven der Wolle und der Kaseinfaser heranzuziehen, solange nicht gezeigt worden ist, daß diese Materialien im Anfangszustand einen entsprechenden „Nullzustaud" der Orientierung aufweisen. Vorläufig haben wir die Kurven interessehalber in Figur 2 mit aufgenommen, und es gibt auch gewisse Andeutungen dafür, daß diese Materialien von einem solchen Nullzustande wenigstens nicht weit entfernt sind. Übrigens hat auch W. Astbury [loc. cit.] Wolle und Kautschuk öfters miteinander verglichen.)

## § 4. Über „homologe Reihen" von Fäden mit zunehmendem Orientierungsgrade.

In der Praxis begegnen wir künstlichen Zellulosefäden mit den verschiedensten mechanischen Eigenschaften[23]). Diese sind abhängig von dem Quellungszustand, in dem die Fäden zur Prüfung kommen (die gefundenen Zahlen sind z. B. abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt) und weiter in oft komplizierter und nicht immer ganz übersichtlicher Weise von den Herstellungsbedingungen. Eine oft zutreffende Regel ist, daß die Bruchfestigkeit bei gleichem Quellungsgrade höher ist, je nachdem bei der Herstellung des Fadens eine größere Streckung des Materials er-

[22a]) Siehe z. B. S. E. Sheppard und E. K. Carver, J. physic. Chem. **29**, 1253 (1925).

[23]) In dieser Arbeit wollen wir uns zuerst einmal beschränken auf das „normale" Gebiet der Viskose- (und Kupfer-) Kunstseidetechnik. Das spezielle Gebiet der hochfesten Seiden (Lilienfeldseide) wollen wir vorläufig ausschließen und hoffen später darauf zurückzukommen; vgl. auch Abschnitt 7.

folgt ist. Die Bruchdehnung ist dann oft, aber nicht immer, niedriger. Das Resultat der Strekkung ist jedoch wieder abhängig von dem Herstellungsstadium und der Art und Weise, in der sie vorgenommen wird, und namentlich vom Quellungszustand des Fadens während der Streckung.

Es ist in der Technik bekannt, daß, um eine hohe Festigkeit zu erzielen, die Streckung vorzugsweise in einem nicht zu niedrigen Quellungszustand des Materials vorgenommen werden soll. In der III. Mitteilung haben wir gezeigt, daß bei der Dehnung isotroper Zellulosefäden nur dann eine nahezu vollständige Ausrichtung der Struktur[24]) erfolgt, wenn die Fäden gequollen sind, und daß das Maß der Orientierung als Funktion der Streckung abnimmt, wenn die Dehnung in Zuständen niedrigerer Quellung stattfindet. Bei der Dehnung lufttrockner isotroper Fäden kommt kaum noch eine merkliche Orientierung zustande, findet aber vielmehr, wie damals geschlossen wurde, ein Zerreißen und eine unregelmäßige Verzerrung der inneren Struktur statt.

Für wissenschaftliche Zwecke ist es von Vorteil, für die Untersuchung dieser Erscheinungen zunächst möglichst einfache, übersichtliche und gut definierte Verhältnisse zu wählen. Unsere Versuchsobjekte, isotrope Fäden bestimmter Herstellungsart und Quellungszustandes, bieten dazu aussichtsreiche Möglichkeiten.

Betrachten wir noch einmal die KD-Kurve eines isotropen Zellulosexanthogenatfadens vom Typus I der Fig. 1 (siehe Fig. 3 obere Kurve $v = 0$). Der ursprünglich isotrope Faden ist durch seine Herstellungsweise, seinen Quellungsgrad, Gehalt an Xanthogenatgruppen usw. als ein gut definiertes Objekt homogenen Baues zu betrachten.

Die verschiedenen Zustände, welche der Faden bei der mit einer gegebenen Geschwindigkeit vorgenommenen Dehnung durchläuft, stellen nun eine Reihe von Zuständen mit zunehmendem Orientierungsgrad dar, die wir jeden für sich wieder als gegebenen Ausgangszustand, als neuen Faden betrachten können.

Eine solche Reihe von Fäden wollen wir eine „homologe Reihe" nennen. Die Stelle eines jeden als neuen Ausgangszustand zu betrachtenden Fadens in der homologen Reihe wird bestimmt durch die Größe $v$, die Dehnung, welche man den isotropen Faden unterwerfen muß, um den betreffenden Zustand zu erhalten.

Betrachtet man die „mechanischen Eigenschaften" der Fäden einer homologen Reihe, dann ergibt sich, daß alle Fäden einer solchen Reihe die gleiche Bruchfestigkeit aufweisen wie die Bruchfestigkeit des isotropen Fadens. Sei $v_B$ die Bruchdehnung des isotropen Fadens und $v'_B$ die Bruchdehnung eines Fadens aus der homologen Reihe, dann ist immer:

$$v'_B = v_B/v \quad [25]). \tag{1}$$

Ein Faden aus einer homologen Reihe ist also außer durch $v$ auch durch seine Bruchdehnung eindeutig charakterisiert (da $v_B$ eine Konstante für die Reihe darstellt). Ist der KD-Verlauf des isotropen Fadens (des nullten Gliedes der Reihe) bekannt, so lassen sich die KD-Kurven aller Glieder der Reihe daraus konstruieren[26]). In der Fig. 3 geben wir von einer solchen Reihe für stark gequollene Xanthogenatfäden ein Beispiel.

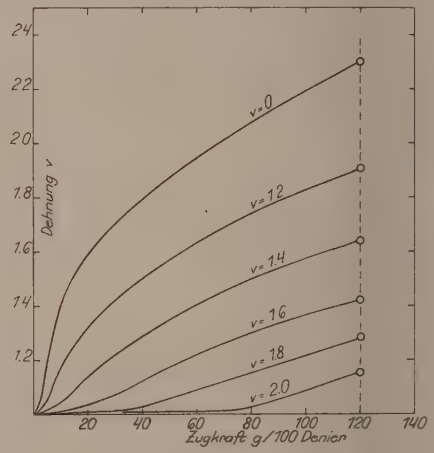



Fig. 3. KD-Kurven einer „homologen Reihe" von Xanthogenatfäden zunehmender Orientierung. Kurve $v = 0$ beobachtet, die übrigen berechnet.

[24]) Nach dem Maßstab der Quellungsanisotropie beurteilt.

[25]) Es sei bemerkt, daß unsere Betrachtungen in diesem Abschnitt etwas schematisiert sind dadurch, daß gewisse Effekte, die hier infolge des elastischen Dehnungsanteiles der Fäden (vgl. 2. Mitteilung, Abschnitt C) noch eine Rolle spielen, vernachlässigt sind. Wir halten das aber für erlaubt, da diese Effekte hier nur Größen zweiter Ordnung betreffen und es sich hier außerdem lediglich um die Klarstellung allgemeiner Zusammenhänge und Begriffe handelt.

[26]) Um genaue Resultate zu erzielen, müßten dabei allerdings (besonders bei den niedrigen Gliedern der Reihe) den in der Fußnote 25 erwähnten Komplikationen Rechnung getragen werden. Die hier beabsichtigte Begriffsentwicklung wird davon jedoch nicht wesentlich berührt. Einfachheitshalber ist die Konstruktion nun wie folgt ausgeführt. Um z. B. die auf der Kurve $v = 1{,}4$ einem Dehnungsgrad $x$ zugehörige Zugkraft zu finden, ist die Zugkraft genommen, welche die Kurve des nullten Gliedes für die Dehnung $1{,}4\,x$ angibt.

Wir sehen, wie der Kurvenverlauf sich mit steigendem $v$ stetig ändert. Während die Kurven der höheren Glieder der Reihe noch klar die drei im vorigen Abschnitt erwähnten Kurvenabschnitte zeigen und der letzte und größte Teil der Kurve konvex zur Kraftachse verläuft, zeigen die höchsten Glieder schließlich einen Verlauf, welcher im großen und ganzen konvex zur Kraftachse geworden ist. Der letzte immer noch etwas konkave Kurventeil ist bei diesem Maßstab der Darstellung nicht mehr gleich zu erkennen.

Die Form dieser Kurven ist nun der Form der KD-Kurven nasser Kunstseidefäden (die ebenfalls ein vororientiertes Material darstellen) genau ähnlich (vgl. weiter unten).

Die experimentell bestimmten Kurven einer homologen Reihe schließen sich, wie wir uns überzeugt haben, den berechneten befriedigend an.

Man kann nun die KD-Diagramme auch für andere homologe Reihen verschiedenen Quellungsgrades untersuchen. Für die meisten Zwecke genügt dann wieder die Bestimmung des nullten Gliedes, des isotropen Fadens.

Als Beispiel geben wir in der Fig. 4 die (nun experimentell bestimmten) Kurven einer homologen Reihe für den Quellungsgrad 1 (lufttrockene Fäden). Der Titer des ursprünglichen Fadenmateriales war 1364 Denier[27]). Die Vordehnungen betrugen $v = 0$, 1,25, 1,50 und 1,75. Die Glieder der Reihe zeigen — wie zu erwarten — eine ungefähr gleiche BF und eine abnehmende BD.

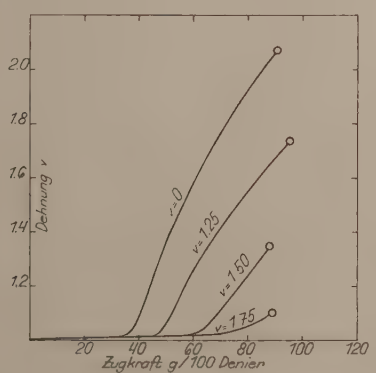



Fig. 4. KD-Kurven einer „homologen Reihe" lufttrockner Zellulosefäden (alle Kurven beobachtet).

[27]) Es war dies ein Material anderer Herstellung als das aus Fig. 1 (mit etwas niedriger Bruchfestigkeit).

## § 5. Über „pseudo-homologe Reihen" von Fäden mit zunehmendem Orientierungsgrade und die KD-Kurven der Kunstseide.

Wie wir oben gesehen haben, ist jeder homologen Reihe eine bestimmte Herstellungsart und Quellungszustand des nullten Gliedes zugeordnet. Man kann nun eine homologe Reihe von Fäden herstellen und dann diese Fäden in einen Zustand mit anderem Quellungsgrad bzw. anderer chemischer Zusammensetzung überführen. Die dann erhaltene Reihe von Fäden wollen wir als „pseudo-homologe Reihe" bezeichnen. Sie ist also immer durch zwei Zustände bzw. zwei Quellungsgrade charakterisiert; der erste, bei dem die Vordehnung erfolgt ist, und der zweite, bei dem die Fäden sich bei der weiteren Untersuchung befinden.

Bei den orientierten Fäden aus der Kunstseidepraxis hat man es immer mit Gliedern pseudo-homologer Reihen zu tun. Der Quellungsgrad des ersteren Zustandes ist dann der höhere, bei ihm findet die Vororientierung durch Strekkung statt (Spinnvorgang), der Quellungsgrad des zweiten Zustandes ist der niedrigere des Endproduktes (sei es im trocknen oder im nassen Zustande), dessen mechanische Eigenschaften uns interessieren.

Die pseudo-homologen Reihen sind nun nicht mehr durch die Beziehung (1) charakterisiert, sondern weisen im allgemeinen ganz andere Eigenschaften auf. Für die Erforschung der diesbezüglichen grundlegenden Verhältnisse sind unsere Versuchsobjekte wieder besonders geeignet.

Wir wollen hier zwei Beispiele von pseudo-homologen Reihen behandeln. Das erste Beispiel entspricht dem auch für die Praxis am meisten zutreffenden Fall, daß die Vordehnung im Xanthogenatzustande stattfindet.

Isotrope Xanthogenatfäden mit den in der Tabelle II unter I schon angegebenen Eigenschaften, wurden auf dem Schopperapparat bis zu 0,50, 100 und 130 Proz. gedehnt, während 1 Min. im gedehnten Zustand eingespannt gehalten und darauf entspannt, dann durch etwa 1 Std. Erwärmen in dem Wasserbade in einer Ammonsulfatlösung vom spez. Gewicht 1,08 in Zellulosefäden umgesetzt, ausgewaschen und schließlich mit einem kleinen Gewicht von etwa 2 g belastet, an der Luft getrocknet und bei 65 Proz. R. F. konditioniert.

Von der so erhaltenen pseudo-homologen Reihe wurden die KD-Kurven aufgenommen

(Reihe I)[28]). Eine zweite, genau so hergestellte Serie von Fäden wurde in Wasser aufgequollen und im feuchten Zustand untersucht. Sie bildet also eine zweite pseudo-homologe Reihe (Reihe II). Die KD-Kurven der nullten Glieder dieser beiden Reihen wurden schon in der Fig. 1 als die Kurven III und IV abgebildet. Die Tabelle IV gibt die Quellungsgrade und Titer dieser beiden Reihen von Fäden. Zum Vergleich sind auch die Titer der vorgedehnten Fäden im Xanthogenatzustand aufgeführt. [Die Titer der fertigen Fäden der beiden Reihen stehen wegen der Erscheinung der Längenquellung nicht in demselben Verhältnis zueinander[29]).]

In der Tabelle V sind die gefundenen Bruchfestigkeiten und Bruchdehnungen der beiden Reihen und ihre relative Längen- und Breitenquellung (L und B) für den Übergang trocken → naß eingetragen. Das Verhältnis von B zu L, die Quellungsanisotropie, stellt bekanntlich auch ein Maß der Orientierung dar und nähert sich bei zunehmender Vordehnung dem Wert ∞ (siehe Fußnote 1).

Tabelle IV. Quellungsgrad und Titer der Fäden aus Fig. 5.

| | Vordehnung im Xanthogenatzustand (Proz.) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 | 50 | 100 | 130 |
| Titer im Xanthogenatzustand . . . . . | 664 | 442 | 340 | 286 |
| I. Reihe (trocken) | | | | |
| Quellungsgrad . . . | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Titer . . . . . | 1340 | 751 | 366 | 315 |
| II. Reihe (naß) | | | | |
| Quellungsgrad . . . | 233 | 242 | 205 | 183 |
| Titer . . . . . | 1066 | 682 | 359 | 312 |

Tabelle V.

Bruchfestigkeit, Bruchdehnung, Längen- und Breitenquellung der in Fig. 5 dargestellten pseudo-homologen Reihen von Fäden. BF in g/100 Denier, BD in Proz.

| Vordehnung des Xanthogenatfadens in Proz. | Reihe I (trocken) | | Reihe II (naß) | | Rel. lineare Quellung | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | BF | BD | BF | BD | L | B |
| 0 (isotrop) | 112 | 135 | 100 | 133 | 0,26 | 0,26 |
| 50 ($v = 1{,}5$) | 175 | 60 | 99 | 64 | 0,10 | 0,34 |
| 100 ($v = 2{,}0$) | 252 | 8,9 | 147 | 7,4 | 0,02 | 0,395 |
| 130 ($v = 2{,}3$) | 234 | 5,1 | 98 | 3,2 | 0,01 | 0,405 |

Es fällt auf, daß den pseudo-homologen Reihen und den homologen Reihen gemeinsam ist, daß mit zunehmender Orientierung die BD immer weiter sinkt. Die BF dagegen ist bei jenen in Gegensatz zu diesen nicht konstant, sondern nimmt zuerst zu bis zur Vordehnung 100 ($v = 2$) und geht dann wieder etwas herunter.

Die Trockenfestigkeit nimmt relativ am meisten zu, so daß schließlich ein Unterschied zwischen Trocken- und Naßfestigkeit in Erscheinung tritt von der gleichen Größenordnung, wie er auch bei Kunstseidefäden bekannt ist, sich aber bei $v = 1$ noch nicht zeigt.

Der ebenfalls bei Kunstseide meistens erhebliche Unterschied zwischen der Dehnbarkeit trockner und nasser Fäden ist hier nicht vorhanden. Die BD trocken und naß sind sogar einander überall auffallend gleich.

Die bei $v = 2$ erreichten Festigkeiten sind für praktische Begriffe schon nicht uninteressant.

Die Verbesserung der Festigkeiten mit zunehmender Orientierung ist klar zu sehen. Bei Vordehnungen des Xanthogenatfadens von über 100 Proz. gibt sich dagegen schon eine „Überstreckung" zu erkennen, wodurch die Festigkeit der Zellulosefäden gelitten hat.

Bei 50 Proz. Vordehnung ($v = 1{,}5$) erreichen die Festigkeiten Werte, die etwa denen normaler Viskosekunstseide entsprechen. Die zugehörigen Bruchdehnungen von 60 und 64 Proz. sind aber viel höher als bei diesen. Diese Tatsache und die etwa gleiche BD der Reihen I und II läßt vermuten, daß der Vordehnungs- und Orientierungsvorgang beim Spinnprozeß der Viskosekunstseide (der sich in ziemlich komplizierter Weise über die Vorgänge beim Austritt des Fadens aus der Spinndüse, beim Durchlaufen des Badtrajekte und bei den eventuellen späteren Streckvorrichtungen verteilt) in anderer Art und Weise erfolgt wie bei der einfachen Streckung homogener isotroper Fäden. Bekanntlich ist bei Kunstseidefäden auch die äußere Haut besser orientiert wi

[28]) Wie vorhin erwähnt, wurden immer mehrere Parallelbestimmungen gemacht und daraus der Mittelwert genommen.

[29]) Vergleiche hierzu unsere früheren Ausführungen, III. Mitteilung, S. 66.

der Kern des Fadens[30]). Wir halten es nicht für angebracht, an dieser Stelle weiter auf diesen Gegenstand einzugehen. Die Ergebnisse der Tabelle V dürften aber auch für den Praktiker nicht ohne Interesse sein und ihm noch neue Anregungen bringen können.

In der Fig. 5 sind nun die vollständigen KD-Kurven der Fäden aus der Tabelle V gezeichnet, mit Ausnahme denen der Glieder $v = 2{,}3$. (Letztere fallen zwischen die Kurven der Fäden $v = 2{,}0$ und der Kraftachse und sind deshalb der Übersichtlichkeit wegen fortgelassen.)

$a_1$, $b_1$ und $c_1$ sind die Kurven der Reihe I (trocken), $a_2$, $b_2$ und $c_2$ die Kurven der Reihe II (naß). Die Bruchpunkte sind wieder durch kleine Kreise markiert.

Die gestrichelten Kurven $a_1$, $b_1$, $c_1$ und $a_2$, $b_2$ und $c_2$ bestimmen also den Ort der Bruchpunkte aller Glieder der pseudo-homologen Reihen I und II. Es läßt sich vermuten, daß man in dieser Weise durch Variation der Versuchsbedingungen, der Zusammensetzung bzw. des Zustandes der Viskose usw. Anweisungen darüber bekommen kann, bis zu welchen Festigkeiten man unter ähnlichen Bedingungen in der Praxis prinzipiell kommen kann. Wir wollen uns hier mit diesem interessanten Thema nicht weiter beschäftigen und uns nunmehr der Gestalt der Kurven aus der Fig. 5 zuwenden.

Wie bei den homologen Reihen in Fig. 3 und 4 sehen wir, daß die Gestalt der Kurven sich mit zunehmendem $v$ stetig ändert und der obere konkave Teil schließlich in eine fast gerade Linie entartet. Zum Vergleich haben wir die KD-Kurven eines willkürlich gewählten normalen Kunstseidefadens üblicher guter Qualität (als punktierte Kurven) in trocknem und nassem Zustande mit eingezeichnet (Kurven t und n). Die Gestalt dieser Kurven paßt sich gänzlich ihrer Stellung im System der Fig. 5 an. Der Bruchpunkt der nassen Kunstseide liegt sogar nahezu auf der Linie $a_2\, b_2\, c_2$. Die Festigkeit der trocknen Kunstseide erreicht jedoch bei weitem nicht die vom System geforderte Höhe. Es weist dies vielleicht darauf hin, daß ihre Herstellungsweise prinzipiell noch erheblich verbesserungsfähig wäre.

In der Fig. 6 ist der untere Teil der Fig. 5 in anderem Maßstabe neu gezeichnet. In dieser Figur ist auch die Kurve für den trocknen, 130 Proz. vorgedehnten Faden (Kurve $d_1$) eingezeichnet. Auch sind bei allen Kurven (außer bei denen der Kunstseide) die durch Mittelwertsbildung aus den Parallelversuchen erhaltenen einzelnen Meßpunkte angegeben.

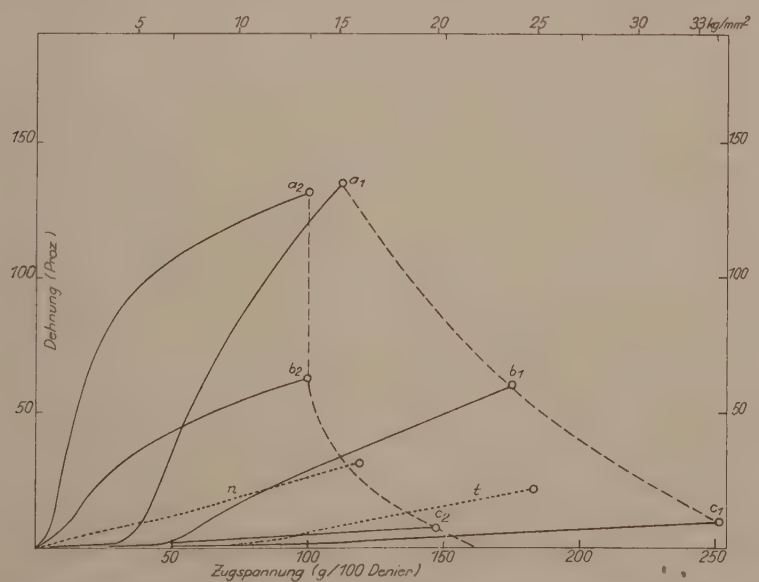



Fig. 5. Ausgezogene Linien: KD-Kurven trockner (Indizierung 1) und nasser (Indizierung 2) Zellulosefäden zunehmender Orientierung. Vordehnung im Xanthogenatzustand bei a: 0 Proz.; b: 50 Proz.; c: 100 Proz. Punktierte Linien: KD-Kurven einer Viskosekunstseide.

[30]) Diesbezügliche Angaben im Schrifttum wurden in der I. Mitteilung zitiert; vgl. auch Fußnote 31.

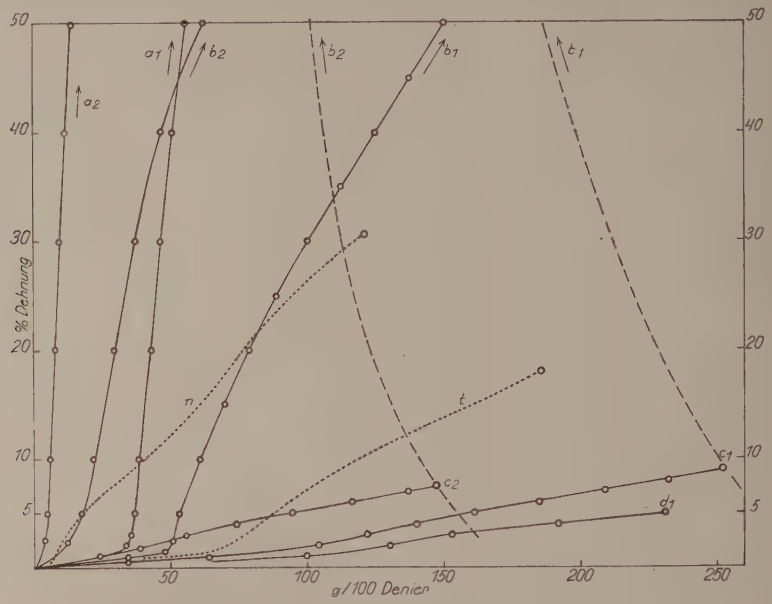



Fig. 6. Unterteil der Fig. 5 mit vergrößertem Dehnungsmaßstab.

Der Knickpunkt in der Kunstseidekurve *t* (bei etwa 85 g/100 Denier), die bei diesem Maßstab besser ersichtlich ist als in Fig. 5, hat man in der Praxis des öfteren als ausgezeichneten Punkt betrachtet, ihn „Yieldpoint" genannt und ihm manche Betrachtungen gewidmet. Wir wollen hier gänzlich außerhalb der Diskussion lassen, ob diesem Punkte tatsächlich irgendeine praktische Bedeutung zukommt, aber nur bemerken, daß er dem, allen bisher in dieser Arbeit betrachteten Kurven gemeinsamen, ersten konvexen Abschnitt $\left(\frac{d^2k}{dv^2}\text{ negativ}\right)$ entspricht. Bei genauer Betrachtung zeigen auch die Kunstseidekurven einen Wendepunkt und nachher einen konkaven Abschnitt $\left(\frac{d^2k}{dv^2}\text{ positiv}\right)$. Von van Bergen ist anläßlich des Zellulosesymposiums in Delft im Jahre 1932 ein Versuch zur Erklärung des KD-Diagrammes der Viskoseseide gegeben, bei dem der Yieldpoint in Zusammenhang gebracht wurde mit der unterschiedlichen Orientierung zwischen Haut und Innerem des Fadens[31]).

Aus unserer Arbeit ergibt sich aber, daß ein Yieldpoint auch vorhanden ist bei homogen strukturierten Fäden und also keine so spezielle, aber wahrscheinlich eine viel allgemeinere Deutung verlangt. Bei genauerem Studium der KD-Kurven trockner Viskoseseide stellt sich aber heraus, daß jenseits des Yieldpoints im letzten Abschnitt der Kurve noch ein zweiter, auch schon von van Bergen beobachteter Wendepunkt auftritt, bei dem $\frac{d^2k}{d^2v}$ zuerst null und dann wieder negativ wird.

Diese Eigentümlichkeit des Auftretens zweier Wendepunkte ist nur der Kunstseide und nicht den gestreckten homogenen isotropen Fäden eigen. Für sie käme eventuell eine solche spezielle, auf den besonderen Bau des Kunstseidefadens gegründete Erklärung wohl in Frage. Wir wollen dazu hier jedoch keine Stellung nehmen, da wir es noch als verfrüht betrachten, zu versuchen, in diese Materie jetzt einzudringen.

In der Fig. 7 haben wir noch die Bruchpunkte von 18 willkürlich gewählten Viskosekunstseiden des Handels, deutscher, englischer, französischer, holländischer, italienischer, japanischer, schweizerischer und schwedischer Provenienz, für den nassen und trocknen Zustand (bei 65 Proz. R. F.) in dem gleichen Koordinatensystem der Fig. 6 eingezeichnet. Die BF sind selbstverständlich auch hier auf den Denier beim Bruch bezogen. Die beiden gestrichelten Kurven entsprechen den Kurven $b_1$, $c_1$ und $b_2$, $c_2$ der Fig. 5 und 6.

Die Einzelbruchwerte weisen eine große Streuung auf. Bei den Bruchwerten im nassen

[31]) L. A. van Bergen, Chem. Weekbl. **30**, 55 (1933); vgl. H. L. Bredée, daselbst S. 51.

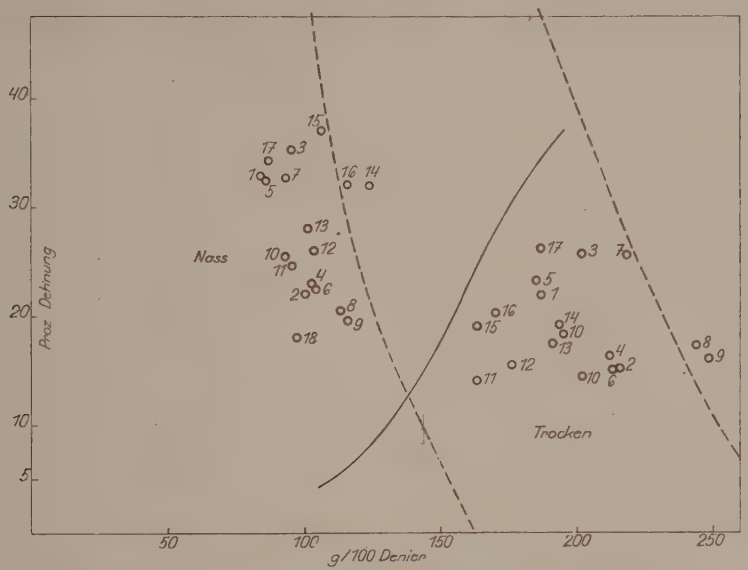



Fig. 7. Bruchpunkte von 18 verschiedenen Viskoseseiden des Handels im nassen und trocknen Zustande, eingesetzt im Koordinatensystem der Fig. 6.

Zustande ist aber deutlich eine (negative) Korrelation zwischen BF und BD vorhanden und liegen die Bruchpunkte meistens der Kurve $b_2c_2$ der pseudohomologen Reihe ziemlich nahe. Bei den Bruchwerten im trocknen Zustande ist diese Korrelation nicht vorhanden und die Bruchpunkte liegen mit wenigen Ausnahmen meistens noch weit links von der Kurve $b_1c_1$.

Es dürfte dies darauf hinweisen, daß die spezielle Eigenart der technischen Viskosefaser, welche sie unterscheidet von der hier als Typus gewählten pseudohomologen Reihe von trocknen Viskosefäden, sich besonders bei der Untersuchung in trocknem Zustande zu erkennen gibt.

Wir möchten noch mitteilen, daß wir auch die Differentialkurven der KD-Kurven unserer Fäden $\left(\frac{dk}{dv}\right.$ als Funktion von $v\left.\right)$ genau studiert haben[32]), wodurch der schon kurz beschriebene konvex-konkave Verlauf der KD-Kurven bis zu den höchsten Orientierungsgraden sichergestellt worden ist. Für wichtig, mit Bezug auf die Verbindung mit einer rationellen Theorie des Deformationsvorganges, halten wir die Lage des Wendepunktes mit Bezug auf die Kraftachse, welche Lage zugleich auch die ungefähre Lage des „Yieldpointes" ist.

[32]) Diese konnten direkt aus den dazu genügend genauen Einzelbeobachtungen (siehe das Beispiel in Tabelle I) hergeleitet werden.

Betrachten wir noch einmal die Fig. 5, so ist noch folgendes zu bemerken: Reihe II verhält sich bis zu $v = 1{,}5$ (Kurve $a_2$ bis $b_2$) noch genau so wie eine homologe Reihe (die Bruchfestigkeit bleibt konstant). Stellt man sich auf den Standpunkt, daß die Festigkeit eines Fadens bei gegebenem Quellungszustande eine eindeutige Funktion seiner Orientierung sei, dann würde dies heißen, daß die beim Dehnen des isotropen Zellulosefadens $a_2$ erreichte Endorientierung die gleiche ist wie die beim Dehnen des im Xanthogenatzustand bis zu $v = 1{,}5$ vorgedehnten Fadens $b_2$ erreichte. Ob die Dehnung vorher ganz im Xanthogenatzustand oder z. T. später, nach einer zwischengeschalteten Trocknung, in wieder aufgequollenem Zustand erfolgt, macht offenbar fast keinen Unterschied. Bei den höheren Gliedern, oberhalb von $v = 1{,}5$, beobachten wir aber eine weitere Verfestigung. Bei der Trocknung erfolgt dann entweder eine weitere Verbesserung der Orientierung oder ein Verfestigungsvorgang anderer Art.

Die Zunahme der Festigkeit in der Reihe der trocknen Fäden (Reihe I) bedarf keiner besonderen Erklärung. Wir haben früher (III. Mitt.) nachgewiesen, daß bei der Dehnung trockner isotroper Fäden, wie $a_1$, nur eine mangelhafte Orientierung erfolgt, und diese ist daher im Bruchpunkt $a_1$ noch keineswegs auch nur annähernd vollständig. Erst durch die Vordehnung

im gequollenen Zustande wird eine nahezu vollständige Orientierung und damit die maximale Festigkeit des trocknen Zustandes erreicht.

Als zweites Beispiel einer pseudo-homologen Reihe behandeln wir noch kurz den Fall, daß die Vordehnung im trocknen Zustande stattfindet und die Bestimmung der KD-Kurven dann im nassen Zustande erfolgt. Die homologe Reihe der trocken gedehnten Fäden wurde schon in der Fig. 4 gegeben. Es wurden nun mit diesen parallel hergestellten Fäden mit $v = 0$, 1,25, 1,50 und 1,75, durch zweistündiges Einlegen in Wasser gequollen und dann die KD-Kurven der gequollenen Fäden (die somit eine pseudo-homologe Reihe darstellen) bestimmt. Die Tabelle VI stellt die Bruchpunktsdaten, die Fig. 8 die KD-Kurven dar. Da die Parallelbestimmungen in diesem Falle ziemlich große Schwankungen ergaben, wurde hier nur die höchste gefundene BF (welche immer auch der höchsten BD entsprach) als maßgebend gewählt.

In Übereinstimmung mit der schon vorher erwähnten Tatsache, daß bei der Trockendehnung keine gute Orientierung erfolgt, ergibt sich, daß die Naßfestigkeiten in der Reihe von a nach d nicht zu-, sondern abnehmen. Auch diese Beobachtung bestätigt, daß die innere Struktur des Fadens bei der Trockendehnung sozusagen „verdorben" wird.

Tabelle VI. Bruchfestigkeit und Dehnung nasser, im trocknen Zustande vorgedehnter Fäden.

| Vordehnung (trocken) Proz. | BF naß g/100 Den. | BD naß Proz. | Bezeichn. |
|---|---|---|---|
| 0 | 109 | 135 | a |
| 25 | 108 | 128 | b |
| 50 | 93 | 98 | c |
| 75 | 79 | 67 | d |

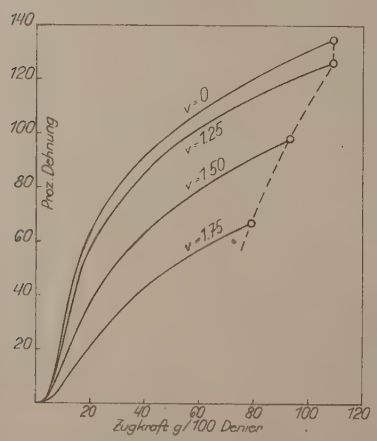



Fig. 8. KD-Kurven trocken vorgedehnter Fäden in gequollenem Zustande aufgenommen (s. Tabelle VI).

Wir können nicht umhin, um an dieser Stelle eine vorläufige Mitteilung zu machen über eine, in einer gemeinsamen noch unveröffentlichten Arbeit mit O. Kratky gemachte, äußerst merkwürdige und interessante Feststellung, welche wahrscheinlich noch ganz neue Gesichtspunkte zu eröffnen berufen ist. Bei der röntgenographischen Verfolgung des Orientierungsgrades unserer trocken vorgedehnten Fäden hat sich ergeben, daß dieselben ganz vorzüglich orientiert werden und in dieser Hinsicht kaum zurückbleiben hinter den im gequollenen Zustande gedehnten isotropen Fäden! Obgleich wir sowohl durch die Messung der Quellungsanisotropie (vgl. III. Mitteilung), als durch die soeben erwähnten Beobachtungen zur Schlußfolgerung geführt wurden, daß bei der Trockendehnung nur eine ganz mangelhafte Orientierung, ja sogar eine Schwächung der Struktur erfolgt, ist aus den Röntgendaten mit Sicherheit zu schließen, daß der kristalline Anteil dabei jedenfalls noch ganz gut orientiert ist.

Es bleibt hier nur übrig zu schließen, daß Festigkeit und Orientierungsgrad des (röntgenographisch lediglich nachweisbaren) kristallinen Anteiles der Zellulose nicht eindeutig parallel gehen. Es bleibt dann die Frage offen, was man eigentlich mißt bei der Bestimmung des Orientierungsgrades nach der Methode der Quellungsanisotropie, die mit den Festigkeitsdaten wohl übereinstimmende Ergebnisse liefert. Etwas tiefer sind wir auf diese Angelegenheit eingegangen in einem demnächst in den Mitt. des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie, Dresden, erscheinendem Vortragsreferat.

## § 6. Weitere Bemerkungen über die allgemeine Gestalt der Kraft-Dehnungskurven.

Diskussionen der Gestalt der KD-Kurven von Zellulose und Zellulosederivaten sind mehrfach gegeben worden, so z. B. von Sheppard und Carver, Stauff, Blom, Diemer, Bass und Kauppi[33]). Die Darstellungen dieser Autoren stimmen alle in den Hauptzügen miteinander darin überein, daß man in den KD-Kurven dieser

[33]) S. E. Sheppard und E. K. Carver, J. physic. Chem. **29**, 1253 (1925); W. Stauff, Kolloid-Z. **46**, 345 (1928); A. V. Blom, ibid. **61**, 235 (1932); **65**, 223 (1933); Diemer, Die Kunstseide **16**, 184 (1934); Bass und Kauppi, Ind. Engng. Chem. **29**, 679 (1937).

Substanzen drei Abschnitte hintereinander unterscheiden kann (siehe die schematische Fig. 9).

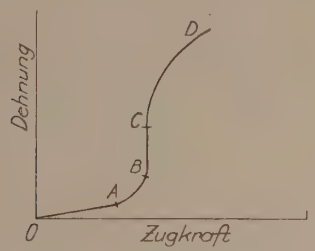



Fig. 9. Schematische Darstellung einer KD-Kurve.

Dem Abschnitt OA entspräche das Gebiet der rein elastischen Dehnung, wo das Hook'sche Gesetz gültig ist. Die „Elastizitätsgrenze" würde in der Nähe von A, jedenfalls unterhalb A, liegen. Dann folgt bei AB ein immer mehr oder weniger plötzlicher Übergang zum zweiten Abschnitt BC, dem Gebiet der bleibenden Deformation (plastisches Gebiet, Gebiet des „mizellaren Fließens"). Der Abschnitt BC ist öfters gerade und senkrecht zur K-Achse[34]). Bisweilen aber fallen B und C zusammen. Der dritte Abschnitt CD, der in manchen Fällen ganz groß, in anderen Fällen kurz oder gar nicht mehr vorhanden ist, sei das Gebiet der Verfestigung. Nach Blom fängt die mizellare Orientierung bei C an[35]), nach Bass und Kauppi fängt sie aber schon bei BC an ("rearrangement from a random arrangement to partial orientation"). Der Abschnitt CD ist nach ihnen charakteristisch für „linear polymers".

Der Übergang zwischen OA und BC wird als „Yieldpoint" bezeichnet und liegt irgendwo zwischen A und B. Er wird von plastifizierenden Mitteln sowie durch Quellung und Verminderung der Dehnungsgeschwindigkeit nach links verschoben; zugleich verlängert sich dann der Teil BC und der Teil CD wird weniger ausgeprägt oder kommt ganz in Wegfall.

Von diesen Betrachtungen dürften einige Punkte ungefähr das Richtige treffen, andere jedoch noch als reine Vermutungen zu betrachten sein[36]). Ob der Abschnitt OA einem Gebiet rein elastischer Dehnung entspricht, dürfte bei der Zellulose schon etwas zweifelhaft sein. Sicher ist (vgl. II. Mitteilung), daß, insbesondere bei gequollenen Fäden, die Abschnitte nach B nicht einer rein plastischen Dehnung entsprechen.

Wir neigen auf Grund unserer eigenen Beobachtungen zur Ansicht, daß die mizellare Orientierung schon im Abschnitt AB merklich einsetzt, und daß die Lage des sogen. Yieldpoints zusammenhängt mit der erstmaligen Überwindung mizellarer Kohäsionskräfte in den Bereichen mit der geringsten Orientierung zur Dehnungsrichtung[37]). Es ist dies in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß der Yieldpoint von sogen. plastifizierenden Zusätzen, welche die intermizellaren Kohäsionskräfte im allgemeinen vermindern dürften, nach links verschoben wird. Bei der Zellulose wirkt Wasser wie ein kräftiges Plastifizierungsmittel, was ganz besonders klar in dem Yieldpoint isotroper Fäden (vgl. Fig. 1) zum Ausdruck kommt. Wir hoffen, später auf dieses Thema eingehender zurückzukommen.

Aus dieser Arbeit geht weiter hervor, daß das Gebiet BD der Kurven bei zunehmender Anfangsorientierung einen immer flacheren Verlauf nimmt, während sich gleichzeitig der sog. Yieldpoint nach höheren Kräften verschiebt. Bei hoch orientierten Fäden wird sich die KD-Kurve zu einer geraden Linie mit großem positivem $dk/dv$ nähern, wie dies bekanntlich auch für natürliche Fasern, wie Ramie, zutrifft.

Wir wollen schließlich noch bemerken, daß wir bei sämtlichen Versuchen und Betrachtungen in dieser Arbeit einfachheitshalber den Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit, also des Zeitfaktors, absichtlich außer Betracht gelassen haben, indem wir mit einer konstanten Dehnungsgeschwindigkeit gearbeitet bzw. eine solche vorausgesetzt haben. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Einfluß dieses Zeitfaktors auf die Gestalt der Kurven, die Lage des Yieldpoints usw. meist erheblich ist. Wie es Sheppard und Carver (loc. cit.) im Jahre 1925 schon richtig gesagt

[34]) Das trifft aber nur zu, wenn man, wie es diese Autoren taten, die Zugkraft auf den ursprünglichen Querschnitt bezieht. Bezieht man sie, wie wir es tun, auf den jeweils vorhandenen Querschnitt, so verlaufen die KD-Kurven immer viel weniger steil.

[35]) BC entspricht nach Blom einem Gebiet, wo die Mizelle „um ganze Identitätsabstände des Raumgitters" aneinander abgleiten, eine Auffassung, die nach unseren Arbeiten sehr unwahrscheinlich geworden ist.

[36]) Es ist auch noch zu bemerken, daß die Mehrzahl der genannten Autoren mit Films gearbeitet haben, deren anfänglicher Orientierungsgrad nicht gut festgelegt ist, und die bekanntlich immer eine gewisse Orientierung mit Bezug auf die Filmfläche aufweisen, also nie in unserem Sinne isotrop sind. Der Verlauf ihrer KD-Kurven ändert sich auch mit der Dicke des geprüften Films, ein Effekt, den wir bei unseren Fäden nie festgestellt haben. Films dürften für grundlegende Untersuchungen nie sehr geeignet sein, da die Verhältnisse hier viel komplizierter liegen.

[37]) Vgl. IV. Mitt. S. 77 und 80ff.; Bass und Kauppi (loc. cit.) äußern sich in ähnlichem Sinne.

haben, gibt es bei der Zellulose und ihren Derivaten eigentlich überhaupt keine KD-Diagramme, sondern nur Kraft-Dehnungs-Zeit-Diagramme.

## § 7. Einige Bemerkungen zur Festigkeit künstlicher Zellulosefasern überhaupt.

In dem 5. Abschnitt haben wir eine Methode entwickelt, die es wahrscheinlich ermöglicht, zu ermitteln, welche Fadenfestigkeiten man, ausgehend von einer gegebenen Viskoselösung und mit Hilfe der üblichen und bekannten Mittel der Streckung koagulierter Fäden im gequollenen Zustande prinzipiell erreichen kann. Die von uns in einem speziellen Fall erzielten Festigkeiten übertreffen nun zwar die, welche man, ausgehend von der gleichen Viskose, mit den normalen bekannten Hilfsmitteln der üblichen Viskosekunstseidetechnik erreichen kann, aber sie liegen jedoch noch weit unterhalb der Festigkeitswerte, die man mit speziellen (in der Praxis noch wenig eingeführten) Verfahren zu erzielen gelernt hat (sogen. Lilienfeld- und ähnliche Verfahren).

Es wäre von größtem wissenschaftlichem und vielleicht auch noch von praktischem Interesse aufzuklären, was der tiefere Grund ist für die sprunghafte Erhöhung der Festigkeit bei diesen speziellen Spinnverfahren.

Nach der vorliegenden Arbeit erreicht man bei der Dehnung von etwa 1000—1200 Proz. in Wasser gequollener Xanthogenatfäden maximale Dehnungen und Festigkeiten gleicher Größenordnung wie bei der Dehnung von nur 200 Proz. gequollener Zellulosefäden. Bei dem hier gegebenen Quellungszustande spielt also die Höhe des Quellungsgrades beim Strecken in dieser Beziehung offenbar keine ausschlaggebende Rolle. Durch die Auswahl eines anderen Quellungsgrades während des Verstreckungsvorganges läßt sich daher wohl kaum hoffen, noch solche besondere Effekte zu erzielen.

Auch das Maß der bei unseren Fäden erzielten Orientierung ist, wie aus ihrer Quellungsanisotropie hervorgeht, schon ein sehr hohes und für die hier gegebenen Verhältnisse als maximal anzusehendes. (Es geht dies auch aus einer noch unveröffentlichten, röntgenspektrographischen Untersuchung unserer Objekte durch O. Kratky hervor.) Es muß daher den sogenannten Festseideverfahren ein besonderes Prinzip zugrunde liegen, daß ganz außerhalb des bisher von unseren Untersuchungen über den Deformationsmechanismus der Zellulose berührten Gebietes fällt. Im bisherigen Schrifttum finden sich über dieses Prinzip bisher keine wissenschaftlich klaren Angaben. Auch die Ausführungen des ersten Erfinders, L. Lilienfeld[38]), sind kaum anders zu bewerten. Nach dem heutigen Stande unseres theoretischen Wissens liegt dann nur noch die Vermutung nahe, daß die auch bei den Festseidenverfahren wesentliche Streckung des Materials dabei unter derart veränderten Bedingungen erfolgt bzw. in einem dermaßen andersartigen Quellungszustand[39]) erfolgt, daß sie nach einem ganz anderen Mechanismus stattfindet, und zwar nicht nach dem Bilde der Netzstruktur, sondern nach dem Bilde des ersten Kratky'schen Grenzfalles[40]). Auch die Patentliteratur, besonders die über Zellulosederivate (welche sich theoretisch betrachtet auch eher in einen Zustand bringen lassen, der dem ersten Kratky'schen Grenzfalle entspricht), läßt ähnliches vermuten.

Wir behalten uns vor, dieses Thema einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterziehen und hoffen, gelegentlich darauf zurückzukommen.

## § 8. Zusammenfassung.

Das rationelle Studium der Deformationsvorgänge von Faserstoffen ist nach den Arbeiten von Kratky und den dabei anschließenden Arbeiten des Autors soweit fortgeschritten, daß der Versuch zu einer rationellen Behandlung ihrer mechanischen Eigenschaften nunmehr berechtigt erscheint. Als Grundlage und Vorbereitung zu solchen Untersuchungen werden in dieser Arbeit die mechanischen Eigenschaften der Hydratzellulose an Hand von systematischen Versuchen mit isotropen und in verschiedenem Maße durch Dehnung vororientierten Fäden beschrieben.

Es wird gezeigt, daß die Gestalt der Kraft-Dehnungskurven von Zellulosepräparaten sehr stark verschieden sein kann, je nach dem Orientierungsgrad im Ausgangszustande, und daß es daher keinen Sinn hat, der Zellulose schlechthin einen bestimmten Kurventypus zuzuordnen bzw. die KD-Kurven von Zellulosepräparaten zu vergleichen mit denen anderer hochmolekularer Substanzen, wenn nicht im Anfangszustand ein vergleichbarer Orientierungsgrad vorliegt.

---

[38]) Siehe L. Lilienfeld, Die Kunstseide **12**, 128 (1930).

[39]) Über den hier gemeinten Unterschied zwischen Quellungsgrad und Quellungszustand vgl. die in Fußnote 40 zitierten Literaturstellen.

[40]) Vgl. O. Kratky, Kolloid-Z. **80**, 139 (1937); **84**, 158 (1938) und Hermans, Kolloid-Z. **81**, 306 (1937).

So hat es keinen Sinn, die KD-Kurven von Kunstseidefäden zu vergleichen mit denen des nicht orientierten Kautschuks. Die Gestalt der KD-Kurven der Kunstseide und anderer hochorientierter Zellulosefäden unterscheidet sich von der Gestalt der KD-Kurven des Kautschuks und der der Wolle fast ebensoviel wie von den KD-Kurven unorientierter (isotroper) Zellulosefäden. Die KD-Kurven feuchter isotroper Zellulosefäden dagegen weisen eine auffallende Ähnlichkeit auf mit denen des Kautschuks und der Wolle.

Für die Systematik der Beschreibung der mechanischen Eigenschaften verschiedener Zellulosepräparate werden die Begriffe „homologe Reihe" (eine Reihe von Fäden wachsender Orientierung, erhalten durch zunehmende Vordehnung isotroper Fäden bestimmter Herstellungsweise und eines bestimmten Quellungszustandes) und „pseudohomologe Reihe" (eine homologe Reihe von Fäden, die in einen Zustand mit anderem Quellungsgrade übergeführt worden ist) vorgeschlagen. Die Eigenschaften solcher Reihen werden an Hand von einigen Beispielen beschrieben und diskutiert. Innerhalb dieser Reihen ändert sich die Gestalt der KD-Kurven stetig als Funktion der Vororientierung.

Kunstseidefäden können als höhere Glieder einer pseudohomologen Reihe aufgefaßt werden.

Die pseudohomologe Reihe, die man erhält durch zunehmende Vordehnung frischer gequollener Xanthogenatfäden und Überführung der gedehnten Fäden in lufttrockne Zellulosefäden, und die wegen der Zugehörigkeit der Viskosekunstseide zu einer ähnlichen Reihe, ein spezielles Interesse beansprucht, wurde besonders eingehend behandelt. Die beobachteten Festigkeiten sind, verglichen mit denen, welche man aus demselben Ausgangsmaterial (Betriebsviskose) mit Hilfe der normalen und üblichen technischen Spinnverfahren erreicht, besonders gut, aber gleicher Größenordnung. Der bei landläufigen Kunstseidefäden durchweg beobachtete Unterschied zwischen der Bruchdehnung in nassem und und trocknem Zustande wird bei diesen homogenen Fäden nicht beobachtet.

Einige spezielle Züge, welche den KD-Kurven normaler Kunstseidefäden eigen sind, werden in Zusammenhang mit dem besonderen Aufbau der Kunstseidefaser (dem unterschiedlichen Orientierungsgrad zwischen äußerer und innerer Schicht) diskutiert.

Im Anschluß an frühere, in der III. Mitteilung beschriebene Beobachtungen wird nochmals der große Unterschied erörtert zwischen dem Ergebnis der Dehnung eines Zellulosefadens im gequollenen Zustande einerseits und im trocknen Zustande anderseits mit Bezug auf die Eigenschaften des gedehnten Fadens. Bei der Dehnung im gequollenen Zustande erfolgt im allgemeinen eine ausgeprägte, bei der Dehnung im trocknen Zustande jedoch nur eine mangelhafte Verfestigung oder sogar eine Schwächung des Fadens. Dennoch findet in beiden Fällen eine etwa gleich gute Orientierung des kristallinen Anteiles der Zellulose statt.

Die allgemeine Gestalt der KD-Kurven von Zellulosederivaten wird diskutiert und eine vorläufige Hypothese über die Bedeutung des sogenannten „Yieldpoints" gegeben.

Eine rationelle Behandlung der Kraft-Dehnungsfunktion wird in einer späteren Arbeit versucht werden.

Schließlich werden noch kurz einige Bemerkungen gemacht über die in der Technik noch bekannten, nach besonderen Verfahren erhältlichen sogenannten „Festseiden" (Typus Lilienfeldseide). Diesen Verfahren muß ein besonderes, außerhalb des in dieser Arbeit behandelten Tatsachengebietes liegendes Prinzip zugrundeliegen. Es wurde eine theoretische Möglichkeit erörtert, die vielleicht als Arbeitshypothese zu einer experimentellen Aufklärung dieses Prinzips beitragen kann und dessen weitere Verfolgung in Aussicht gestellt wird.

* * *

Die Ausführung dieser Arbeit wurde zum Teil durch von dem „Hoogewerff-Fonds" gewährte Mittel unterstützt. Wir sprechen dafür unseren aufrichtigen Dank aus.

*Mitteilung aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt.*

# Untersuchungen über die Verkleisterung der Stärke.

## 1. Lichtelektrische und ultramikroskopische Analyse der Verkleisterung.

*Von A. Küntzel und K. Doehner.* (Eingegangen am 11. Okt. 1938)

### Aufgabestellung.

Stärkekörner, wie man sie z. B. durch Auswaschen zerriebener Kartoffeln erhält, besitzen die Eigenschaft, bei der Erwärmung in Wasser zu verkleistern. Hierunter versteht man das plötzliche, von einem starken Anstieg der Viskosität begleitete Glasig- und Durchsichtigwerden einer Stärkekörnersuspension bei einer bestimmten Temperatur. Diese Temperatur, die Verkleisterungstemperatur, schwankt je nach der Stärkeart (Kartoffelstärke, Weizenstärke, Batatenstärke usw.) zwischen 55° und 85°, ist jedoch für jede Stärkeart durch ein enges Temperaturintervall charakterisiert. Beobachtet man die Verkleisterung eines einzigen Stärkekornes unter dem Mikroskop, so sieht man, wie das ursprünglich optisch anisotrope Korn plötzlich zu einer voluminösen Blase unter Verlust der Doppelbrechung aufquillt; diese Blase zerplatzt alsbald, wobei der zentral gelegene Anteil des Korns als viskose Masse in das umgebende Wasser strömt. Es hat also eine Differenzierung des Stärkekorns in eine gelartig kohärente Hüllsubstanz und in eine hochviskose Inhaltssubstanz stattgefunden.

Die Verkleisterung äußert sich also zunächst in einer Quellung; doch stellt sie insofern ein besonderes Phänomen dar, als andere organische Kolloide beim Quellen ein mit der Temperatur kontinuierliches Anwachsen des Volumens und damit eine kontinuierliche Aufnahme der Quellungsflüssigkeit zeigen (z. B. Gummiarabikum, Agar, Gelatine usw.), während bei der Stärke die Verkleisterungsquellung völlig unvermittelt einsetzt. Für die sprunghaft plötzliche Eigenschaftsveränderung der Stärke bei der Kleisterbildung gibt es nur eine einzige Parallelerscheinung, das ist die ebenfalls diskontinuierlich verlaufende Verleimung des Kollagens, des faserigen Gerüsteiweißes des weißen Bindegewebes im Körper der Wirbeltiere. Die offensichtliche Analogie zwischen der Verleimung des Kollagens und der Verkleisterung der Stärke waren der Anlaß, diejenigen Methoden, welche zu einem weitgehenden Verständnis der Kollagenverleimung verholfen haben[1]), auch auf das vorliegende Problem anzuwenden. Allerdings liegen, abgesehen von den großen Unterschieden im chemischen Aufbau, die Verhältnisse bei der Stärke in vieler Hinsicht anders als bei Kollagen. Insbesondere zeigt Stärke eine im Vergleich zu Kollagen nur sehr geringe Quellbarkeit im unverkleisterten Zustand. Bei Stärke wird infolgedessen vielfach die Verkleisterung schlechthin als Quellung bezeichnet [A. Meyer[2]), C. Nägeli[3])], während bei Kollagen von einer Gleichsetzung von Quellung und Verleimung nicht die Rede sein kann.

### Die Theorie der Stärkeverkleisterung.

Man erkennt aus dem zuletzt Gesagten, daß diejenigen Theorien der Verkleisterung, welche in diesem Vorgang im wesentlichen eine Quellung, d. h. eine Lösung der Stärkemoleküle unter partieller Aufrechterhaltung ihrer Verknüpfung zu Gelteilchen erblicken, an der Hauptsache vorbeigehen. Die meisten Autoren begnügten sich bei der Diskussion der Verkleisterung, Erörterungen anzustellen über den Ort der Wasserbindung (mizellare oder molekulare Wasseranlagerung), über den quellenden Anteil ($\alpha$-Amylose bzw. $\beta$-Amylose [A. Meyer[4])]; Amylose bzw. Amylopektin [M. Samec[5])]), über den Grad der Wasserbindung [monomolekularer Film oder polymolekularer Film, J. R. Katz[6])], über den Zerfall in Mizellen bzw. Moleküle [C. Naegeli[7]); H. de Vries[8])], ohne auf den augenscheinlich wichtigsten Punkt, den des plötzlichen Eintretens der Verkleisterungsquellung und den Zerfall des vorher homogenen Korns in zwei Anteile (gelartige Hülle und viskos-flüssiger Inhalt) einzugehen.

Besondere Beachtung und eingehende Bearbeitung hat die Tatsache gefunden, daß alle in Wasser löslichen Stoffe einen Einfluß auf die Verkleisterungstemperatur ausüben [M. Samec[9]), J. R. Katz[10])]. Die Art dieses Einflusses — ob temperaturerhöhend oder herabsetzend — erkennt

[1]) A. Küntzel, Über die Verleimung des Kollagens, Stiasny-Festschrift (Darmstadt 1937).

[2]) A. Meyer, Untersuchungen über die Stärkekörner (Jena 1895).

[3]) C. Naegeli, Bot. Ztg. **40**, 633 (1881).

[4]) A. Meyer, Die Stärkekörner, 3.

[5]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927).

[6]) I. R. Katz, Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 334 (1924).

[7]) C. Naegeli, Stärkekörner, 130.

[8]) H. de Vries, Bot. Jahresber. **1**, 112 (1885).

[9]) M. Samec, loc. cit., 174.

[10]) I. R. Katz und F. S. F. Muschter jr., Biochem. Z. **257**, 385 (1933).

man am besten, wenn man die Konzentration des gelösten Stoffes auf der Abszisse, die Verkleisterungstemperatur auf der Ordinate eines Koordinatensystems aufträgt; je nach der Art des betrachteten Stoffes erhält man verschiedene Typen von Kurven. Die sogenannten hydrotropen Stoffe (z. B. Salze mit den Anionen, die nach der Hofmeister'schen Reihe stark quellend wirken), wirken stets herabsetzend auf die Verkleisterungstemperatur, allerdings mit der Einschränkung, daß bei geringer Konzentration ein Anstieg erfolgt. Bei ganz hohen Konzentrationen hört diese „quellungsfördernde" Wirkung dann wieder auf. Allgemein entquellend wirkende Salze (insbesondere Sulfate) wirken nur erhöhend auf die Verkleisterungstemperatur. Säuren verhalten sich ähnlich wie die Salze, HCl z. B. setzt die Verkleisterungstemperatur in Konzentrationen bis $^1/_2$ n herauf, in höheren Konzentrationen herab[11]). Außer Elektrolyten wurden auch viele organische Nichtelektrolyte in ihrem Einfluß auf die Verkleisterungstemperatur untersucht. Zum Beispiel wurde das System Alkohol—Wasser—Stärke außer von J. R. Katz[12]) auch von van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt[13]) untersucht. Wie ersichtlich, liegt hier ein sehr umfassendes experimentelles Material vor, das jedoch nicht genügend ausgewertet zu sein scheint: die Wirkung der Salze auf die Verkleisterungstemperatur erklärt J. R. Katz[14]) mit einer Hydratationsbeeinflussung durch positive und negative Adsorption dieser Elektrolyte seitens der Stärkemizellen; auf den Mechanismus der Verkleisterung selbst sind aus diesen Untersuchungen keinerlei Schlüsse gezogen worden.

Wichtiger für die Erkenntnis des Verkleisterungsvorganges als die genannten Untersuchungen sind die röntgenographischen Arbeiten von J. R. Katz[15]) geworden, der gefunden hat, daß die native Stärke eine definierte Gitterstruktur aufweist, die verkleisterte Stärke dagegen amorph auch im röntgenographischen Sinne ist. Das stimmt mit der Beobachtung des Verschwindens der Doppelbrechung der Stärkekörner beim Verkleistern überein.

Zu eindeutigen Vorstellungen, worauf die Besonderheit der Verkleisterung beruht, führten alle diese Untersuchungen nicht: Eine kürzlich erschienene zusammenfassende Arbeit von M. Samec[16]) über seine Untersuchungen an Stärke geht auf die Theorie der Verkleisterung überhaupt nicht ein. Katz und Derksen heben in einer ihrer letzten Arbeiten zwar hervor, daß die Quellung nicht die Grundursache der Verkleisterung, sondern eine sekundäre Folge von ihr sei; welche jedoch diese Grundursache ist, geben sie nicht an[17]).

Die bereits erwähnte Analogie zwischen dem Verleimen des Kollagens und dem Verkleistern der Stärke, in bezug auf das plötzliche sprunghafte Eintreten der Verkleisterung, ließen nun vermuten, daß es sich auch beim Verkleistern der Stärke um ein Schmelzen des kristallinen Anteils der gewachsenen Struktur[18]) gefolgt von einer spontanen Deformierung der Moleküle handelt. Wir fanden diese Auffassung nur einmal angedeutet, und zwar in dem neuen Buch von E. Valkó[19]), der selbst nicht über das Problem der Stärkeverkleisterung Untersuchungen angestellt hat. Valkó schreibt unter Beziehung auf die röntgenographischen Arbeiten von Katz: „Das Verschwinden der Doppelbrechung und der Kristallinterferenzen weist darauf hin, daß der Vorgang mit dem Schmelzen oder dem Auflösen des kristallinen Anteils der Stärke verknüpft ist."

### Aufnahme von Lichtabsorptionskurven von Stärkesuspensionen während der Verkleisterung.

Wenn die Annahme, daß die Verkleisterung der Stärke in zwei Schritten vor sich geht (Schmelze und Molekülumlagerung), richtig war, so war die Möglichkeit zu erwarten, daß diese beiden Schritte voneinander getrennt und unabhängig voneinander vorgenommen werden können. Wir untersuchten daraufhin den bereits unzählige Male verfolgten Ablauf des Verkleisterungsprozesses aufs neue mit dem Unterschied gegenüber anderen Autoren, daß wir die subjektive Beobachtung völlig ausschalteten.

[11]) M. Samec, loc. cit., 177.

[12]) I. R. Katz und F. S. F. Muschter jr., Biochem. Z. **262**, 356 (1933).

[13]) Van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt, Kolloid-Beih. **39**, 124 (1934).

[14]) I. R. Katz, F. S. F. Muschter jr. und A. Weidinger, Biochem. Z. **257**, 404 (1933); **261**, 19, 48 (1933).

[15]) I. R. Katz, Erg. exakt. Naturwiss. **3**, 373 (1924).

[16]) M. Samec und M. Blinc, Kolloid-Beih. **47**, 371 (1938).

[17]) I. R. Katz und I. C. Derksen, Z. physik. Chem. Abt. A. **180**, 422 (1937).

[18]) W. W. Lepeschkin (Kolloid-Z. **32**, 42, 1933) gebraucht das Wort „Schmelzen" im Zusammenhang mit der Stärkeverkleisterung ebenfalls, jedoch mit negativem Vorzeichen, indem er sich in ablehnendem Sinne mit der Annahme auseinandersetzt, daß jede Stärkesorte ihre eigene Quellungstemperatur besitze, „ähnlich wie jeder feste Körper seine Schmelztemperatur".

[19]) E. Valkó, Grundlagen der Textilveredlung (Berlin 1937), 655.

Bei sehr vielen Untersuchungen über die Stärkeverkleisterung wurde der zeitliche Ablauf der Verkleisterung mit wachsender Temperatur verfolgt, fast immer mit dem Zweck, die Verkleisterungstemperatur zu bestimmen. Als Indikator für den Eintritt der Verkleisterung dienten hierbei

1. die Viskositätsänderung [Wo. Ostwald[20])],
2. die Änderung des Sedimentationsvolumens[21]),
3. die Änderung der Doppelbrechung der Körner [I. R. Katz und Th. van Itallie[21])],
4. die Änderung der Lichtabsorption [M. Samec[22]), D. H. Cook und J. A. Axtmayer[23])].

Von diesen Möglichkeiten ist die Änderung der Lichtabsorption einer Stärkesuspension am häufigsten angewandt worden, und zwar fast immer in der von M. Samec ausgearbeiteten Methode, wonach das Bild eines Glühfadens beobachtet wird, das durch eine Linse in die zu untersuchende Stärkesuspension (die sich in einer planparallelen Glasküvette befindet) hineinprojiziert wird. Sobald Verkleisterung eintritt, wird das vorher einigermaßen scharfe Bild des Glühfadens verschwommen.

Samec[24]) gibt für diese Methode eine Genauigkeit von 0,3° an. Eigene Versuche zur Erprobung dieser Methode zeigten für die Genauigkeit maximal 0,5 bis 0,7°, doch ist mit etwas mehr Übung die von Samec angegebene Genauigkeit sicher zu erreichen. Trotzdem befriedigt diese Methode nicht ganz: sie gibt nur einen Punkt an und schließt subjektive Beobachtungsfehler ein, die infolge Ermüdung der Augen eintreten. Eine andere, genauere Methode haben D. H. Cook und J. A. Axtmayer[25]) ausgearbeitet: sie bringen eine Küvette mit einer Stärkesuspension in den Strahlengang einer Lampe, dessen Helligkeit durch eine Photozelle gemessen wird, und nehmen die Kurven der Änderung der Lichthelligkeit mit steigender Temperatur auf. Diese Methode, die alle Stadien des Verlaufs der Verkleisterung zu beobachten gestattet und außerdem frei von subjektiven Beobachtungsfehlern ist, wurde bei den folgenden Versuchen angewandt. Während jedoch Cook und Axtmayer die Millivoltmeterwerte, welche den Lichtdurchlässigkeiten entsprechen, ablasen und mit den gleichzeitig abgelesenen Thermometerwerten verglichen, haben wir sowohl die Lichtmessung wie die Temperaturmessung automatisch vorgenommen: Das Millivoltmeter von Cook und Axtmayer wurde durch ein automatisches Registriergerät (Sechsfarbenschreiber) ersetzt, welches außer mit der Photozelle (Typ S 60; Fa. Dr. B. Lange, Berlin-Dahlem) noch mit einer Thermoelementbatterie verbunden war, deren Meßlötstellen sich in der Stärkesuspension befanden.

Die Schaltung geht aus der folgenden Abbildung hervor (Fig. 1). Der automatische Schreiber zeichnete also zwei Kurven: eine Temperaturkurve und eine Lichtkurve, und registrierte in zeitlichen Abständen von 20 sec abwechselnd den Thermo- und den Photostrom, so daß zwei Punkte einer Kurve jeweils 40 sec auseinanderlagen. Da besonders beim Einschalten des Photostroms der Zeiger des Schreibers stark schwankte, wurde in den Stromkreis Photozelle—Schreiber zur Dämpfung ein Widerstand von 90 $\Omega$ eingeschaltet. Schwierigkeiten brachte die Wahl einer geeigneten, konstanten Lichtquelle mit sich. Die besten Resultate wurden schließlich mit einer 6 Volt-Mikroskopierlampe erhalten, die über einen mit Spannungsausgleich versehenen Transformator von der 220 Volt-Drehstrom-Leitung (Leitungsnetz der Stadt Darmstadt) gespeist wurde. Sämtliche Versuche wurden nach 11 Uhr abends ausgeführt, so daß die Stromschwankungen des Leitungsnetzes keinen großen Einfluß mehr hatten. Die Empfindlichkeit der Photozelle war so groß, daß der Lichtstrahl durch eine Blende von 2,4 cm ⌀ abgeblendet werden mußte, da sonst der Photostrom den Meßbereich des Schreibers überstiegen hätte. Die Heizung erfolgte durch einen 220 Volt-Tauchsieder, der an eine 140 Volt-Gleichstrom-Leitung angeschlossen wurde. Innerhalb des Temperaturintervalls, das für die Verkleisterung in Frage kam, also zwischen 55—60°, stieg die Temperatur in 3 Min. um 2°.

Die Stärke wurde aus frischen, geschälten Kartoffeln gewonnen, die fein zerrieben und in Form eines dünnen Breies der Reihe nach erst durch grobe und dann immer feinere Siebe geschickt wurde, bis schließlich die aufgewirbelte Stärkekörnersuspension beim Durchgießen durch ein Sieb mit ca. 160 Maschen pro qcm keinen Rückstand im Sieb zurückließ. Die so gewonnene, nur abgesaugte, jedoch nicht getrocknete Stärke wurde unmittelbar zu den Versuchen verwendet, und zwar in einer Konzentration von 0,5 proz. Die erhaltenen Kurven zeigen folgenden Verlauf

[20]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **12**, 318 (1913); **25**, 44 (1920).
[21]) I. R. Katz und Th. B. van Itallie, Z. physik. Chemie Abt. A. **166**, 27 (1933).
[22]) M. Samec, loc. cit., 169.
[23]) D. H. Cook und J. A. Axtmayer, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 226 (1937).
[24]) I. R. Katz und F. S. F. Muschter jr., Biochem. Z. **257**, 387 (1933).
[25]) D. H. Cook und J. A. Axtmayer, loc. cit.

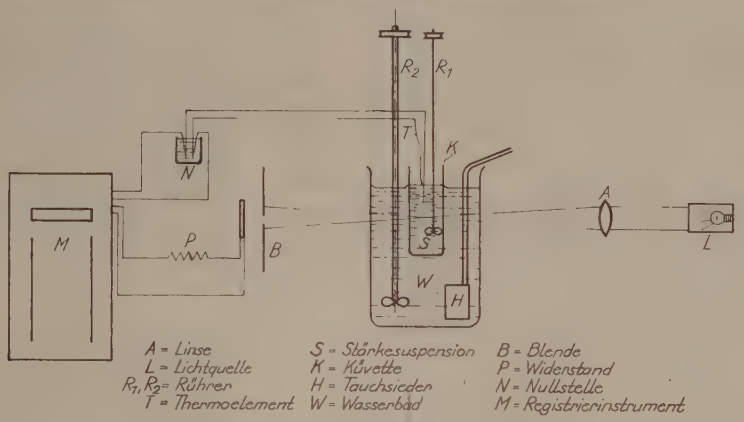



Fig. 1

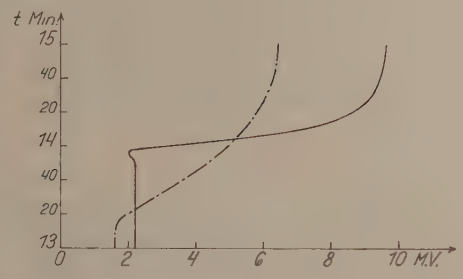



Fig. 2

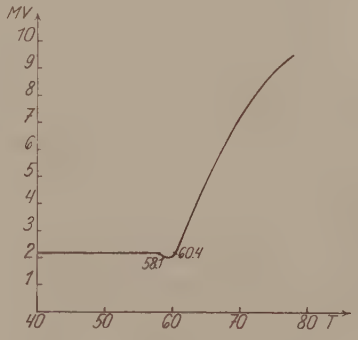



Fig. 3. Eigene native Stärke.

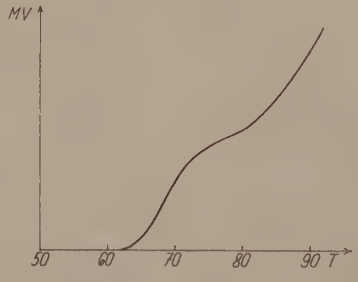



Fig. 4. Kartoffelstärke nach Cook-Axtmayer.

(Fig. 2). Während des anfänglichen gleichmäßigen Anstiegs der Temperatur (unterbrochene Kurve) bleibt die Lichtabsorption der Stärkesuspension zunächst konstant. Bei 58,1° beginnt die Suspension das Licht stärker zu absorbieren, bei 59,8° ist das Maximum der Absorption erreicht und von diesem Temperaturpunkt an hellt sich die Stärkesuspension auf, d. h. die Helligkeitskurve zeigt einen Umkehrpunkt und strebt zuerst sehr schnell, zuletzt langsamer einem konstanten Wert zu. Diese Kurve für die native Stärke konnte unter den einmal festgelegten Bedingungen gut reproduziert werden.

Um die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Temperatur mit größerer Leichtigkeit ablesen zu können, und um die erhaltenen Kurven mit den von Cook und Axtmayer erhaltenen unmittelbar vergleichen zu können, wurden die vom Registriergerät aufgezeichneten Kurven umgezeichnet, und zwar so, daß die Lichtabsorption auf der Ordinate, die Temperatur auf der Abszisse eines Koordinatensystems aufgetragen wurde (Fig. 3).

Diese Kurve ist mit der von Cook erhaltenen Kurve (Fig. 4) nicht vollkommen identisch. Wir brachen unsere Messungen bei 75—80° ab, da bei dieser Temperatur die eigentliche Verkleisterung als beendet anzusehen war, während Cook und Axtmayer (um den Verkleisterungsverlauf der Kartoffelstärke mit dem von höher verkleisternden Stärken anderer Pflanzen zu vergleichen) den Verlauf der Kurven bis auf 90° verfolgten. Weiterhin

zeigen die Kurven Cooks beim Beginn der Verkleisterung sofort eine Helligkeitszunahme, während die eigenen Kurven ausnahmslos bei der Verkleisterungstemperatur eine kleine, aber deutliche Ausbuchtung nach der Seite der geringeren Helligkeit aufwiesen. Fig. 5 zeigt einen Ausschnitt aus Fig. 3, aus dem der Verlauf der Helligkeitskurve bei der Verkleisterungstemperatur deutlich zu erkennen ist. Demnach kann man bei der Verkleisterung ein Vorstadium unterscheiden, bei dem offenbar eine Trübung des Stärkekorns eintritt, wonach erst die Quellung des Korns einsetzt, welche bisher allein als Kennzeichen der Stärkeverkleisterung beobachtet wurde.

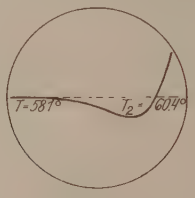



Fig. 5

Die erhaltenen Kurven erlauben also mit ziemlicher Genauigkeit zwei charakteristische Temperaturpunkte zu unterscheiden, denjenigen der beginnenden Trübung, im folgenden T 1 genannt, und den der beginnenden Quellung und Aufhellung. Dieser Punkt ist weniger genau zu ermitteln, als der Schnittpunkt des aufsteigenden Astes der Helligkeitskurve mit der Verlängerung des horizontalen Anfangsteils der Kurve. Wir bezeichnen diesen Schnittpunkt mit T 2. Die gleiche Messung wurde auch mit einer käuflichen Kartoffelstärke ausgeführt. Die erhaltene Kurve zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie die gereinigte Stärke der frischen Kartoffel; der aus der käuflichen Stärke hergestellte Kleister war wesentlich trüber als der aus der selbst hergestellten Stärke, was durch die Verunreinigungen der Handelsstärke mit Resten der Gerüstsubstanz der Kartoffel erklärt werden kann (Fig. 6).

Ferner nahmen wir eine Helligkeitskurve einer Emulsion von Batatenstärke auf. Wir erhielten ein völlig abweichendes Kurvenbild; doch wurde auch hier zunächst eine Zunahme der Lichtabsorption und erst im Verlauf der weiteren Erwärmung eine Aufhellung gefunden. Die Batatenstärke ist nicht geeignet, scharfe Temperaturpunkte der Verkleisterung zu ermitteln (Fig. 7).

Bevor auf die Deutung dieser Beobachtung näher eingegangen wird, wollen wir die Ergebnisse einer ultramikroskopischen Untersuchung der Verkleisterung mitteilen.

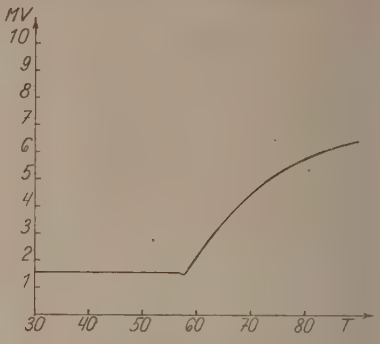



Fig. 6. Kartoffelstärke des Handels.

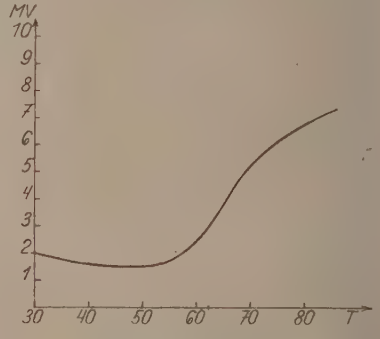



Fig. 7. Bataten-Stärke.

### Untersuchung der Verkleisterungsvorgänge unter dem Ultramikroskop.

Um durch eine andere Methode das vorübergehende Zunehmen der Lichtabsorption der Stärkesuspension zu klären, wurde die Verkleisterung eines einzelnen Kornes unter dem Ultramikroskop verfolgt. Nach einiger Übung konnte durch ganz kurzes und vorsichtiges Erwärmen eines Objektträgers mit Stärkekörnern in Wasser über dem Bunsenbrenner das Zwischenstadium der Verkleisterung eines Kornes erhalten und beobachtet werden.

Das unverkleisterte Stärkekorn ist im Ultramikroskop bei 500facher Vergrößerung scharf umrandet (starke Newton'sche Ringe), während das Korninnere optisch leer erscheint (Fig. 8). Als erstes Stadium der Verkleisterung tritt eine Trübung des Korninneren auf, die im Dunkelfeld des Ultramikroskopes einen schwachen Tyndall-Effekt, also eine Aufhellung bewirkt (Fig. 9). Auf diese Trübung ist die Ausbuchtung der Lichtabsorptionskurve in das Gebiet geringerer Helligkeit zurückzuführen. Hiermit verbunden ist eine gewisse Strukturänderung an der Oberfläche des Kornes: die Stelle, von der bei der Bildung des Stärkekorns in der Pflanze die

Fig. 8

Fig. 9

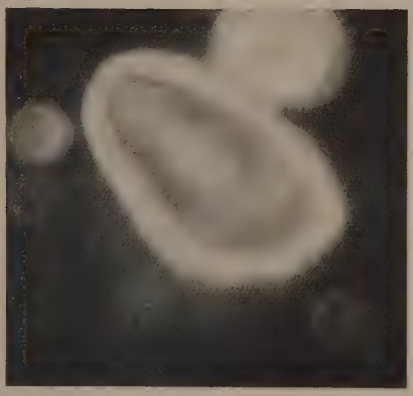


Fig. 10

radiäre Kristallisation ausgegangen zu sein scheint, ist scheibenartig erweitert und stärker getrübt als das übrige Korn. Eine wesentliche Quellung unter Kornvergrößerung hat jedoch noch nicht stattgefunden. Dieses sehr charakteristische Stadium läßt sich leicht erhalten und gut beobachten. Wird nun der verkleisternde Einfluß gesteigert (z. B. durch eine weitere Temperaturerhöhung), so erfolgt nunmehr eine erhebliche Quellung, wobei das Korn an der Oberfläche bisweilen starke Eindellungen aufweist (Fig. 10). Bemerkenswert ist, daß das Korn auch in diesem Stadium gleichmäßig getrübt ist, also eine Differenzierung in ein flüssiges Korninnere und in eine Hülle nicht erkennen läßt. Das nächste Stadium ist dann die endgültige Verkleisterung, wobei das Korn seine kompakte Kornform ganz verliert und unter sehr starker und schnell verlaufender Quellung aufplatzt und die Form einer offenen, am Rande nach innen eingeschlagenen dickwandigen Schale einnimmt. In diesem Stadium ist das Quellungsprodukt des Stärkekorns wieder aufgehellt und zeigt im Ultramikroskop nicht mehr die auffallende Trübung, die es im Vorstadium der Verkleisterung hatte.

## Diskussion der Ergebnisse.

Die ultramikroskopische Untersuchung hat gezeigt, daß der Verkleisterungsquellung des Stärkekorns eine Trübung des Korns ohne merkliche Umfangsvergrößerung voraufgeht. Diese Trübung der einzelnen Körner bewirkt in der Summierung die vorübergehende verstärkte Lichtabsorption des Stärkekleisters bei der kontinuierlichen Erwärmung. Diese Trübung ist als die Äußerung eines Schmelzvorganges aufzufassen, welchen die Kristallite der Stärkekörner bei der Verkleisterungstemperatur unterliegen. Im einzelnen geschieht hierbei folgendes: die zwischen den Stärkemolekülen angreifenden Gitterkräfte werden nach Zuführung einer bestimmten Wärmemenge durch die Wärmeschwingungen der einzelnen Moleküle überwunden, so daß nun jedes Molekül für sich Wärmeschwingungen ausführen kann. Da es sich bei den Stärkemolekülen um fädige Makromoleküle handelt, die innerhalb des Gitters eine gestreckte und daher statistisch unwahrscheinliche Form (W. Kuhn) besitzen, so ist die Folge, daß die frei schwingenden Fadenmoleküle alsbald in einen statistisch wahrscheinlicheren Zustand, den der Knäuelung, übergehen. Hierbei verfilzen sich die Moleküle miteinander, was zur Folge hat, daß beim Abkühlen der kristalline Zustand nicht mehr eingenommen werden kann. Der Zustand des Stärkekorns in Fig. 9 entspricht einem Stadium, in dem die Moleküle bereits aus dem Gitterverband gelöst und teilweise deformiert sind. Der Umstand, daß die Trübung beim Wiederabkühlen bestehen bleibt, kann nur durch die Annahme einer Molekülдeformierung nach eingetretener Schmelze gedeutet werden. Wird die Wärmeschwingung noch größer, so erfolgt eine weitere Auflockerung des thermisch stark erregten Molekülhaufens, den das Stärkekorn im Augenblick der Verkleisterung darstellt. Infolgedessen tritt Wasser in diesen Molekülhaufen ein, und es

beginnt eine lebhafte Reaktion der hydrophilen Stärkemoleküle mit Wasser, die dann zu der enormen Quellung führt.

Die bisherigen Versuche (weitere werden in den folgenden Mitteilungen beschrieben) bestätigen also die Vorstellung, von der wir ausgingen, daß die Verkleisterung der Stärke in zwei Phasen vor sich geht: Schmelze des kristallinen Anteils und Knäuelung der Makromoleküle. Wenn man will, kann man die im Anschluß an die 2. Phase einsetzende und nun ohne weiteres verständliche Quellung des wirren Haufens der thermisch erregten und stark hydrophilen Moleküle als 3. Phase der Verkleisterung ansehen.

Wie die Dinge liegen, ist ein getrenntes Herbeiführen der Phase 1 unabhängig von der Phase 2 nicht möglich. Diese Trennung gelingt bei der nativen Stärke ebensowenig wie dem nativen Kollagen. Nur bei dem formaldehydgegerbten Kollagen und bei der Elastoidinfaser ist eine Rekristallisation der geschmolzenen und deformierten Struktur möglich, weil hier die Moleküle durch Querverbindungen in ihrer gegenseitigen Lagebeziehung fixiert bleiben. Dagegen ist bei der Stärke eine Trennung zwischen den Phasen 1 und 2 einerseits und der 3. Phase anderseits möglich: Das Stärkekorn der Fig. 9 hat nur die Phasen 1 und 2 (Phase 2 wohl nur in beschränktem Ausmaße) durchgemacht, dagegen noch nicht Phase 3.

Zusammenfassung.

Die Verkleisterung des Stärkekorns beim Erwärmen verläuft in zwei Phasen, die bei zwei gut unterscheidbaren Temperaturpunkten einsetzen. Die Bestimmung dieser Temperaturpunkte gelingt bei einer automatischen Registrierung der Temperatur der Stärkeemulsion und der von der Emulsion absorbierten Lichtmenge. Bei dem ersten der beiden scharf meßbaren Temperaturpunkte erfolgt eine Schmelze der Stärkekristallite, verbunden mit einer Deformierung der Fadenmoleküle; bei dem zweiten Temperaturpunkt beginnt die Hydratation (Quellung bzw. Lösung) der aus dem Gitterverband entlassenen Stärkemoleküle.

---

*Mitteilung aus dem Institut für Gerbereichemie der Technischen Hochschule Darmstadt.*

# Untersuchung über die Verkleisterung der Stärke.

## 2. Thermometrische und konduktometrische Messungen in Stärkesuspensionen während der Verkleisterung.

*Von A. Küntzel und K. Doehner.* (Eingegangen am 11. Oktober 1938)

In der voranstehenden Mitteilung wurde eine Vorstellung von der Verkleisterung der Stärke entwickelt, wonach dieser Prozeß aus mehreren miteinander verkoppelten Teilvorgängen besteht, und zwar aus einer Schmelze der Kristallite der Stärkekörner, weiterhin aus einer Umlagerung der freien Moleküle und endlich aus einem Quellungs- bzw. Lösungsvorgang des bei der Schmelze in Unordnung geratenen Molekülhaufens. Diese Vorstellung konnte zunächst nur durch die Beobachtung, daß der Verkleisterungsablauf verschiedene Phasen aufweist, gestützt werden. Es lag daher nahe, sie noch mit anderen Methoden nachzuprüfen. In erster Linie kam hierfür eine thermische Analyse des Verkleisterungsvorganges in Frage. Besteht nämlich die Verkleisterung tatsächlich zunächst in einer Schmelze, so müßte sich, und zwar genau im Temperaturpunkte der ersten Phase der Verkleisterung ($T_1$) eine entsprechende Wärmetönung (Schmelzwärme) beobachten lassen. Der zweiten, im Zeitpunkt $T_2$ einsetzenden Phase, die als Hydratation gedeutet wurde, müßte ebenfalls eine Wärmetönung, jedoch eine solche entgegengesetzten Vorzeichens, entsprechen. Die Schmelze muß nämlich von einer Abkühlung, die Hydratation dagegen von einer Erwärmung begleitet sein.

Eine weitere Möglichkeit, durch physikalische Messungen einen Einblick in die bei der Verkleisterung auftretenden Teilvorgänge zu erhalten, schien durch die Anwendung konduktometrischer Messungen gegeben zu sein. Es war zu erwarten, daß zusammen mit der Quellungsphase der Verkleisterung ein Inlösunggehen von Stärkemolekülen bzw. Molekülaggregaten erfolgen würde, welche dissoziierte Gruppen, herkommend von der Phosphorsäure der Stärke, enthalten; dadurch sollte die Leitfähigkeit der Stärkeemulsion heraufgesetzt werden. Die konduktometrische Messung könnte also zu einer Bestimmung speziell von $T_2$, des Temperaturpunktes der Quellungsphase der Stärkeverkleisterung dienen.

## I. Die Wärmetönung der Verkleisterung.

Merkwürdigerweise scheint die bei der Verkleisterung der Stärke auftretende Wärmetönung noch niemals systematisch untersucht worden zu sein. Rodewald[1]) bestimmte lediglich die Wärmetönungen der Stärkequellung bei Temperaturen unterhalb des Verkleisterungspunktes. Van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt[2]) haben hingegen das Vorliegen eines thermischen Effektes beobachtet, ohne jedoch auf die Bedeutung dieser Beobachtung einzugehen. Diese Autoren teilen lediglich mit, daß sie bei der Verkleisterung einer Stärkesuspension in einem größeren, im Wasserbad erwärmten Becherglas in Abständen von ca. 1 Min. folgende Temperaturen im Reaktionsgefäß gemessen haben:

59,5; 60,0; 60,7; 59,9; 59,3; 59,4; 59,6°.

### 1. Wärmetönung beim Verkleistern von Stärke in der Kartoffel.

Da die erwartete Wärmemenge nicht als groß anzunehmen war, anderseits eine Stärkesuspension größerer Konzentration als 2 Proz. in homogener Verteilung nicht zu erhalten war, wurde anfangs versucht, die Wärmetönung der Stärke bei der Verkleisterung direkt in einem Kartoffelstück zu messen, da dort eine relativ homogene Verteilung der Stärkekörner bei hoher Konzentration anzunehmen war. Zu diesem Zweck wurde folgender Apparat gebaut (Fig. 1):

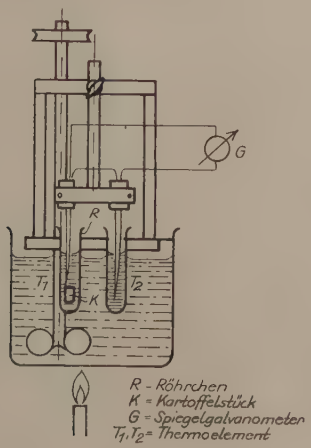



Fig. 1

In das Röhrchen R wurde ein aus einer frischen Kartoffel ausgestanzter Kartoffelzylinder gebracht, in dessen Mitte sich die Lötstelle eines Cu/Konstantan-Thermoelementes befand. Die Nullstelle des Thermoelements befand sich in einem zweiten, mit $H_2O$ gefüllten Röhrchen, welches in seinen Dimensionen genau dem ersten Röhrchen mit dem Kartoffelzylinder entsprach. Die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen wurde durch ein Spiegelgalvanometer, das vibrationsfrei aufgestellt war, angezeigt. Die Temperatur des Wasserbades wurde durch Heizen um $^1/_2{}^0$ pro Minute erhöht. Bei gleichmäßiger Erwärmung der beiden Gefäße durfte keine Temperaturdifferenz auftreten, solange nicht eine mit einer Wärmetönung verbundene Umsetzung erfolgte. Doch zeigte sich, bedingt durch die vom Wasser etwas verschiedene Wärmeleitfähigkeit der Kartoffel, im Anfang des Versuches eine Differenz, die aber, nachdem der Versuch 5 Minuten gelaufen war, wieder zum Ausgleich kam. Die absolute Temperatur des Wasserbades wurde durch ein Thermometer gemessen. Bei verschiedenen Versuchen ergab sich im Temperaturbereich von 62 bis 64,5° ein plötzliches Absinken der Temperatur im Innern des Kartoffelzylinders; es trat also tatsächlich eine Wärmetönung bei der Verkleisterung auf, und zwar wurde Wärme verbraucht. Bei 70° war bei den meisten Versuchen, von denen zwei in Fig. 2 wiedergegeben sind, der Temperaturunterschied wieder ausgeglichen.

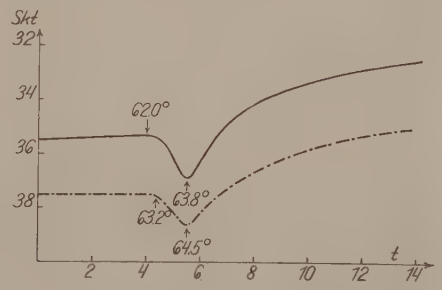



Fig. 2. Messung der Wärmetönung beim Verkleistern von Stärke in einer Kartoffel.

### 2. Wärmetönung einer 2proz. Stärkesuspension.

Da, wie aus den Kurven der Fig. 2 ersichtlich, sowohl die Verkleisterungstemperaturen als auch die durch die Weite des Sprungs gegebene Temperaturdifferenz bei Wiederholungsversuchen mit Kartoffelstückchen noch starke Unterschiede zeigten, wurden dieselben Versuche mit 2proz. Stärkesuspensionen (in ausgekochtem Wasser)

[1]) H. Rodewald, Untersuchungen über die Quellung der Stärke (Kiel und Leipzig 1896), 69.
[2]) Van der Hoeve, Bungenberg de Jong und Kruyt, Kolloid-Beih. **39**, 112 (1934).

wiederholt, wobei durch starkes Rühren innerhalb des statt der Röhrchen verwendeten Kölbchens ein Niedersinken der Stärkekörner vermieden wurde (Fig. 3). Wie bei allen anderen Versuchen mit Stärkesuspensionen mußte darauf geachtet werden, daß die Geschwindigkeit des Rührens groß genug war, um zu verhindern, daß die Stärkekörnchen sich absetzten (die Konzentration von etwa 2 Proz. bildeten die obere erreichbare Grenze), und anderseits wieder nicht so groß war, daß beim Rühren Luftblasen mit eingerührt wurden. Die auf dieselbe Art aufgenommenen Kurven zeigten das gleiche, jedoch stärker ausgeprägte Bild einer plötzlich auftretenden Temperaturdifferenz zwischen Außengefäß und Stärkesuspension, wenngleich auch die auf diese Weise festgestellte Verkleisterungstemperatur bei der

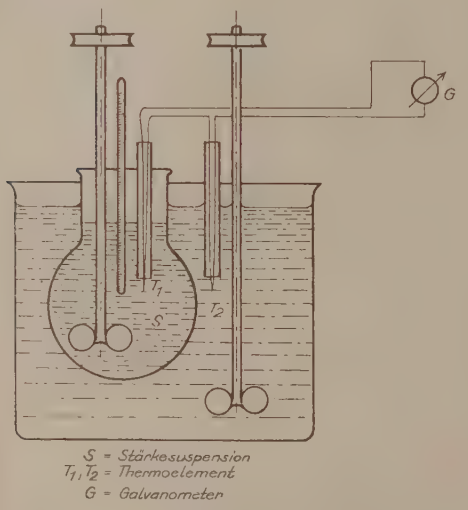



Fig. 3. Messung der Wärmetönung beim Verkleistern einer 2proz. Stärkesuspension.

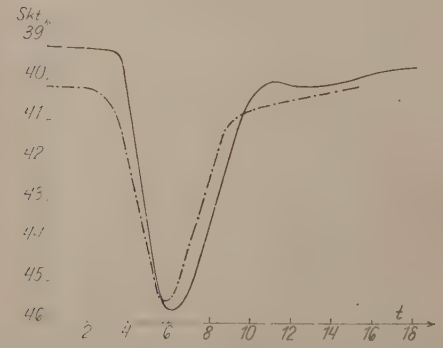



Fig. 4. Messung der Wärmetönung beim Verkleistern von Stärke.

nur auf den qualitativen Effekt abzielenden Ausführung der Versuche nicht stets die gleiche war (Fig. 4). Die VT wurde bei diesen Versuchen gemessen als Beginn des Kurvenabfalles. Dieser Kurvenabfall erfolgte jedoch nicht immer mit derselben Bestimmtheit.

### 3. Kombination von thermoelektrischer und photoelektrischer Messung des Verkleisterungsverlaufes.

Es war nun von Interesse, die einmal auf dem Wege von thermischen Messungen und das andere Mal durch die Änderung der Lichtabsorption erhaltenen Kurven des Verkleisterungsvorganges in bezug auf ihre zeitliche Übereinstimmung zu untersuchen. Es wurden daher beide Versuche kombiniert, d. h. es wurde innerhalb eines Versuches die Lichtkurve und die Differentialkurve der Temperaturen (eine Lötstelle in der Küvette K, die andere im Wasserbad) aufgenommen. Das Ergebnis zeigt Fig. 5.

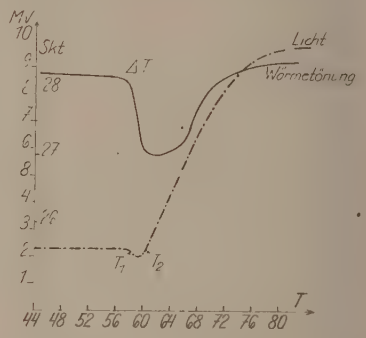



Fig. 5. Lichtabsorption und Wärmetönung bei der Verkleisternng von Stärke.

Wie aus den Kurven ersichtlich, tritt der thermische Effekt zeitlich kurz vor dem Punkt $T_1$ der Lichtkurve auf. Ihr Minimum erreicht die Temperaturkurve jedoch erst, wenn die Lichtkurve schon in den Bereich größerer Helligkeit übergegangen ist. Im großen und ganzen jedoch zeigen die erhaltenen Kurven, daß Wärme- und Lichtabsorptionseffekt bei der Verkleisterung parallel gehen, wobei Punkt $T_1$ mit großer Annäherung dem Punkt $\Delta T$ zuzuordnen ist.

Bei allen aufgenommenen Kurven kommt ferner deutlich zum Ausdruck, daß der plötzlichen Abkühlung, welche bei $T_1$ erfolgt, bald eine entgegengesetzte Wärmetönung folgt, die allerdings weniger scharf einsetzt. Sie äußert sich darin, daß die $\Delta T$-Kurve nach dem Abklingen des thermischen Effektes der Verkleisterung eine Abweichung nach der entgegengesetzten Seite (gegen-

über dem Anfangsast bis zu $\Delta T$) aufweist. Hierin wirkt sich die Hydratationswärme der bei $T_2$ unter Abkühlung geschmolzenen Stärke aus.

### 4. Wärmetönung beim Erwärmen eines gealterten Stärkekleisters.

Die unmittelbar nach der Verkleisterung klaren Stärkesuspensionen werden beim Altern trüb [E. Fouard[3]); M. Samec[4])]. Daß es sich bei diesen Vorgängen um eine Art Rekristallisation handelt, hat Katz auf röntgenographischem Wege gezeigt[5]). Es lag daher nahe, Stärkelösungen nach dem Altern wieder einer thermischen Analyse auf die oben beschriebene Weise zu unterziehen. Waren in der Stärkelösung Rekristallisationserscheinungen vor sich gegangen, so mußte bei erneutem Erwärmen wieder eine dem Schmelzen entsprechende Wärmetönung auftreten. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Kurven zeigt Fig. 6. Wie man sieht, war, besonders bei einer 3 Tage bei ca. 0° gehaltenen Stärke, eine geringe Temperaturdifferenz gegenüber dem Vergleichsgefäß in dem erwarteten Sinne festzustellen. Der Verlauf der Kurve ist jedoch sehr unregelmäßig und wegen der Heterogenität des Kleisters und der in dem Kleister eingerührten Luft, die in Form von Blasen beim Erwärmen ausgetrieben wurde und lokale Überhitzungen hervorrief, nicht reproduzierbar.

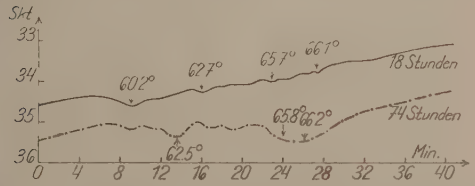



Fig. 6. Messung der Wärmetönung beim Erhitzen retrogradierten Stärkekleisters.

## II. Die Leitfähigkeit der Stärkeemulsion während der Verkleisterung.

Ebensowenig wie die Wärmetönung scheint die Leitfähigkeitsänderung des Systems Stärke—Wasser beim Verkleistern bisher untersucht worden zu sein. M. Samec[6]) ist bei seinen Messungen von einem bereits fertigen Stärkekleister ausgegangen und hat dabei festgestellt, daß die Leitfähigkeit eines Stärkekleisters beim Druckkochen mit der Zeit größer wird, was Samec durch Spaltung des Stärke-Phosphorsäure-Komplexes und dadurch erfolgendes Freiwerden der Phosphorsäure erklärt.

Verwendet wurde eine 0,5proz. Suspension einer durch dreitägige Elektrodialyse extrem gereinigten nativen Stärke. Durch kräftiges Rühren wurde die Stärkesuspension homogen erhalten. Erhitzt wurde um $^1/_2{}^0$ pro Minute.

Bis etwa 62° steigt die Leitfähigkeit linear mit der Temperatur an, dann erfolgt eine sehr starke Zunahme der Leitfähigkeit, die bei etwa 70° anfängt, abzuklingen. Da die eigentliche Schmelze (gemessen an der Verstärkung der Trübung der Stärkesuspension) bereits bei etwas niedrigeren Temperaturen einsetzt, während bei etwa 62° das Aufplatzen des Kornes erfolgt, muß der plötzliche Anstieg der Leitfähigkeit mit dem letzteren Vorgang in Zusammenhang gebracht werden (Fig. 7).

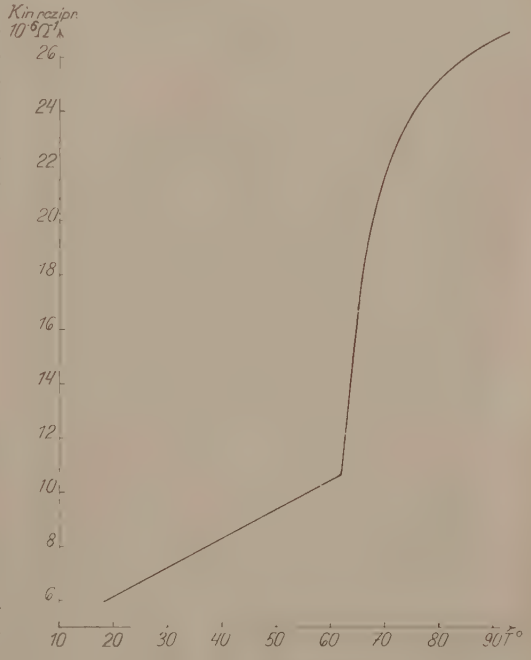



Fig. 7. Änderung der Leitfähigkeit einer Stärkeemulsion beim Verkleistern. c = 0,5 proz.

### Bemerkung über die Differenzierung des Stärkekorns in Hüllsubstanz und Korninneres beim Verkleistern.

Es zeigt sich also, daß bereits beim Aufspringen des Kornes derjenige Effekt auftritt, den Samec bei der weiteren Auflösung der Stärke

[3]) E. Fouard, L'etat colloidal de l'amidon, 40.
[4]) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke (Dresden und Leipzig 1927), 276, 393.
[5]) I. R. Katz, Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode (Berlin 1934), 16.
[6]) M. Samec, loc. cit., 299.

unter Druckkochung beobachtet hatte. Diese Beobachtung ist für die Frage wichtig, ob das Stärkekorn einheitlich ist, oder ob es sich schon im nativen Zustande in eine Hüllsubstanz und in ein Korninneres gliedert. M. Samec unterscheidet bekanntlich diese beiden Anteile der Stärke, die sich durch den Gehalt an Phosphorsäure und durch verschiedenes Lösungs- bzw. Quellungsverhalten unterscheiden. Die Hüllsubstanz (das Amylopektin) sei phosphorsäurehaltig und bewahre daher beim Verkleistern eine gelartige Konsistenz (wobei die Phosphorsäuremoleküle eine Vernetzung der Stärkemoleküle durch Mehrfachveresterung herbeiführen sollen), während der zentral gelegene Anteil, die Amyloamylose, phosphorsäurefrei und nicht zur Gelbildung befähigt sei. Dieser Auffassung steht entgegen, daß sich weder im nativen noch im vorverkleisterten (geschmolzenen, jedoch nicht gequollenen) Zustand des Stärkekorns eine Differenzierung in eine Hüllsubstanz und in ein Korninneres bemerken läßt. Sie steht aber auch mit den oben beschriebenen konduktometrischen Messungen nicht im Einklang.

Der starke Leitfähigkeitsanstieg kann nur mit dem Inlösunggehen des Korninneren in Zusammenhang gebracht werden, da der periphere Hauptteil des verkleisternden Kornes zunächst nur stark quillt, im übrigen aber ungelöst bleibt. Nach der Elektrolytzusammensetzung des Stärkekornes muß nun angenommen werden, daß in erster Linie die Phosphorsäure für die Leitfähigkeitssteigerung verantwortlich zu machen ist. Das führt zwangsläufig zu der Folgerung, daß diese Phosphorsäure aus dem gelösten Anteil des Kornes, also aus der „Amylose" (Samec) stammt, welche nach den Befunden von Samec[7]) praktisch phosphorsäurefrei sein soll. Gegen die Vorstellung von Samec und für die hier vertretene sprechen außer dem vorliegenden Befund auch die Untersuchungen von P. Karrer[8]).

Wir können infolgedessen annehmen, daß die Zusammensetzung des Stärkekorns, die Phosphorverteilung usw. an allen Stellen des Kornes im wesentlichen gleichartig ist. Die Differenzierung des Stärkekornes in eine nach der Verkleisterung noch einigermaßen kohärente Hüllschicht und in ein frei gelöstes, wenn auch hochkolloides Korninneres ist infolgedessen nicht von Natur gegeben, sondern kann nur eine Folge der enormen Quellung des Stärkekorns sein.

Die peripheren Teile des geschmolzenen Korns können infolge ihrer Berührung mit dem Wasser, in welchem sie suspendiert sind, zuerst hydratisieren; damit ist eine starke Quellung, d. h. Volumenausweitung, verbunden. Der Volumenausdehnung des Korns steht aber hindernd der innere Zusammenhang der Kettenmoleküle entgegen. Um die dem Hydratationsbedürfnis der einzelnen Moleküle entsprechende Wassermenge innerhalb der peripheren Schicht des Korns aufnehmen zu können, muß dieser Molekülzusammenhang überwunden werden. Das geschieht dadurch, daß die Kettenmoleküle bzw. die vernetzenden Phosphorsäureveresterungen durch den Quellungsdruck zerrissen werden. Die infolge des Quellungsdruckes nach außen strebende Randschicht des Korns übt allseitig einen Zug auf die in der Kornmitte gelegene, noch nicht durchhydratisierte Masse des Molekülverbandes aus, so daß die Zerreißungen genau in der Mitte des sphärisch gebauten Korns erfolgen. Es ist bekannt, daß durch quellendes Holz, quellende Samen usw. ungeheure mechanische Wirkungen (Aufspalten von Felsen usw.) ausgeübt werden können. Es wird infolgedessen von unserem Vorstellungsvermögen nicht zu viel verlangt, wenn wir die Annahme machen, daß es sich bei der Differenzierung um den gleichen felsensprengenden Quellungsdruck handelt, welcher jedoch in diesem besonderen Falle seine mechanische Wirkung konzentrisch auf den Mittelpunkt des durch die Schmelze gelockerten Molekülhaufens richtet und dort einen Trümmerhaufen zerrissener Kettenmoleküle hinterläßt.

## Zusammenfassung.

Die Feststellung, daß die Verkleisterung der Stärke sich aus verschiedenen Teilvorgängen zusammensetzt, konnte durch Messungen der Wärmetönung der Verkleisterung und durch Bestimmen der Leitfähigkeitsänderung bestätigt werden. Der 1. Phase der Verkleisterung entspricht eine negative Wärmetönung (Schmelzwärme), der 2. Phase eine positive (Hydratationswärme). Dies Einsetzen der 1. Phase ist durch Temperaturmessungen sehr genau zu ermitteln. Das Einsetzen der Verkleisterungsquellung (zweite Phase) ist durch das plötzliche Ansteigen der Leitfähigkeit scharf zu erfassen. Die bei der Verkleisterung erfolgende Differenzierung des ursprünglich homogenen Stärkekornes in eine kohärente, gelartige Hüllzone (Amylopektin) und eine kolloid gelöste Amylose (Korninneres) wird auf die mechanische Wirkung der Verkleisterungsquellung zurückgeführt.

[7]) M. Samec, loc. cit., 19.
[8]) P. Karrer, Helv. Chim. Acta **12**, 1144 (1929).

# Referate.

## I. Grenzschichtforschung

### (Physik und Chemie der Grenzschichten Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Hazlehurst, T. H., und H. A. Neville, **Flüssige Tropfen auf Flüssigkeitsoberflächen.** (J. physic. Chem. **41**, 1205, 1937.)

Fällt ein Tropfen eines niedrigen Alkohols auf eine Oberfläche von einem höheren Alkohol, so verschwindet er sofort in letzterer. Beim Fall von Äthylalkohol auf Äthylalkohol kann der Tropfen aber bis zu 50 Sekunden auf der Oberfläche hin und her laufen. [Bei Auftreffen des Tropfens sinkt dieser je nach der Fallhöhe eine gewisse Strecke in die Flüssigkeit hinein, deren Oberfläche sich elastisch wie eine gespannte Kautschukmembran verhält. Ref.]

Es wird angenommen, zur Erhaltung des Tropfens sei es notwendig, daß sowohl in der Oberfläche der Flüssigkeit wie des Tropfens die hydrophoben Gruppen nach außen gekehrt seien. [Der Tropfen muß deshalb eine gewisse Fallhöhe haben, damit genügend Zeit zu dieser Orientierung war. Das Verfahren könnte zu einer Messung dieser Orientierungszeit ausgenutzt werden. Ref.] R. E. Lg.

## II. Film- und Fadenforschung

### (einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Winkel, A., und R. Haul, **Über den Aufbau von Oberflächenoxydschichten (I). Inaktivierung von pyrophoren Eisenaerosolen durch Oberflächenoxydfilme.** (Z. Elektrochem. **44**, 611, 1938.)

Durch Zersetzung von Eisenpentakarbonyl im Stickstoffstrom bei 220° erhält man pyrophore Eisenaerosole, die in einem Sedimentationskolben niedergeschlagen werden können. Bei kurzem Erhitzen auf 650° verliert das Eisenaerosol seine pyrophoren Eigenschaften. Auf röntgenographischem Wege wurde die Kristallgröße der annähernd würfelförmigen Teilchen bestimmt und gefunden, daß die Teilchengröße der pyrophoren Aerosole etwa 90 Å beträgt, und daß diese durch das Erhitzen auf etwa $10^{-3}$ cm anwächst. Die Pyrophorität scheint deshalb an die anfängliche große Oberflächenentwicklung gebunden zu sein.

Beim Zutritt von Luft erfolgt plötzliche Oxydation der Eisensedimente zu hellrotem $\alpha$ $Fe_2O_3$. Bei geringen Sauerstoffdrucken überzieht sich das Eisen aber mit einer, vor weiteren Angriffen schützenden, Oberflächenoxydschicht. Durch Untersuchung mit Elektronenstrahlen konnte dieser Oberflächenoxydfilm als $Fe_3O_4$ erkannt werden. Die Dicke der Schicht entspricht recht genau einer Elementarzelle des $Fe_3O_4$-Gitters. W. G. Benkendorff.

## III. Kolloidforschung.

Fouretier, G., **Fällung von Trikalziumphosphat und Hydroxylapatit.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 413, 1937.)

Bei Einwirkung von Phosphorsäure auf Kalkwasser entsteht neben dem einigermaßen löslichen Dikalziumphosphat noch Trikalziumphosphat, das sich röntgenographisch als amorph erwies. Der daraus durch Hydrolyse in 2 bis 6 Stunden entstehende, noch schwerer lösliche kolloide Hydroxylapatit ist dagegen kristallin. Je nach der Mutterlauge kann von den beiden kolloiden Formen $Ca(OH)_2$ oder $H_3PO_4$ adsorbiert werden. R. E. Lg.

Cauer, H., **Versuche über die Beeinflussung des Oxydationswertes der Luft durch künstliche Zerstäubung.** (Balneologe **4**, 209, 1937.)

Bei der Zerstäubung des Wassers, besonders von unipolar aufgeladenem, nimmt der Oxydationswert etwas durch $O_3$-Bildung zu. Bildung von $H_2O_2$ oder Nitrit kommt nicht in Betracht. R. E. Lg.

Moeller, Th., und F. G. Krauskopf, **Herstellung und Reinigung wässeriger Lanthanhydroxydsole.** (J. Amer. chem. Soc. **60**, 726, 1938.)

Bei der Fällung und Dialyse des durch Mischen von $LaCl_3$ mit $NH_4OH$ erzeugten Lanthanhydroxyds muß man bei Abwesenheit von $CO_2$ arbeiten, da sonst das kristalline Karbonat entsteht. Kurze Zeit nach der Fällung läßt sich das $La(OH)_3$ durch geringe Mengen $LaCl_3$ bei 50° C peptisieren. Das Sol ist positiv geladen. R. E. Lg.

## IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Guinier, A., **Untersuchung kleiner Teilchen und kolloider Lösungen mit Hilfe nur in sehr kleinem Winkel abgebeugter Röntgenstrahlen.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **206**, 1374, 1938.)

In der unmittelbaren Umgebung des Primärstrahles wird bei Kristallen und amorphen Substanzen keine ausgeprägte Schwärzung beobachtet (?), wohl aber, wenn in den Strahlengang kolloide Teilchen gebracht werden. Die Apparatur des Verfassers gestattet, die Streustrahlung bis zu einem Winkel von $^1/_4$ Grad gegen den Primärstrahl zu beobachten. Verfasser gibt für die Abhängigkeit der Intensität vom Winkel die folgende Formel

$$\frac{I}{J_0} \quad K \cdot A \cdot N \cdot \left(e^{-\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} \cdot \varepsilon^2 \cdot R^2} + B \cdot \varepsilon^4 \ldots\right),$$

in der $N$ die Anzahl, $A$ die Streuintensität ($K$ = Konstante) von Atomen gleicher Art in einem Mizell bedeuten, und $\varepsilon$ den Streuwinkel und $\lambda$ die Wellenlänge darstellen. $R$ ist durch $R^2 = \frac{1}{K} \cdot \sum_1^K r^2$ definiert ($r$ = Abstand vom Partikelmittelpunkt). Hier geht die Form und die Größe der Partikel ein. Untersuchungen wurden nach Angabe der Verfasser an Graphit, Gummiarabikum, Silikagel u. a. durchgeführt. Quantitative Ergebnisse werden nicht mitgeteilt.

Qualitativ dürfte der Effekt im optischen Gebiet ein Analogon haben, wenn man die Lichtstreuung an Partikeln, die groß sind gegenüber der Lichtwellenlänge, betrachtet. Auch hier tritt infolge von Interferenzen eine Vorwärtsstreuung in einem engen Kegel um den Primärstrahl herum ein (Mie-Effekt).

K. Hoffmann.

## V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Lengyel, E., **$SiO_2$-Minerale in den Jaspissen des Tokaj-Hegy-Alja-Gebirges.** (Földtani Közlöny 66, 278, 1936.)

Ausgangsmaterial der in Blasenräumen vorkommenden Jaspisse ist Opal. Durch Entwässerung, Kristallisation und Umkristallisation geht er aus dem amorphen Zustand in den krypto-, mikro- und phanerokristallinen Zustand über. So zeigen sich Übergänge von Opal → Chalzedon → Lutezit → Quarzin → Quarz. Sekundär treten Kacholong und Lussatit auf, ferner in Krustenform Hyalit. R. E. Lg.

Jayaraman, N., **Die Farbe des blauen Quarzes der Charnockite von Südindien und des opaleszierenden Quarzgneißes von Mysore.** (Current Sci. 6, 381, 1938.)

Entfernung des Fe beseitigt nicht die Färbung, die in der Durchsicht gelblich, in der Aufsicht blau ist. Es ist Rutil außer in Nadelform auch in kolloider Form vorhanden. Letztere bedingt die Färbung. Sie verschwindet beim Erhitzen auf 800° C. R. E. Lg.

---

## VI. Biochemie und Medizin.

Gerstel, G., **Vergleichende Untersuchungen an Staublungen. III. Über den Aluminiumoxydgehalt der Lungen von 128 Staubkranken.** (Arch. Gewerbepathol., Gewerbehyg. 8, 277, 1937.)

Irgend eine Beziehung der $Al_2O_3$-Menge zur $SiO_2$-Menge wurde nicht gefunden. Die Staubnädelchen, die im wiedergewonnenen Staub aus den Lungen gefunden werden, können kein Sezizit sein. R. E. Lg.

Campbell, J. A., **Die Wirkung von Straßenstaub, der von Teerprodukten „befreit" war, auf die Entstehung primärer Lungentumoren bei Mäusen.** (Brit. J. exper. Path. 18, 215, 1937.)

Einatmung von Straßenstaub, der 2—3 Proz. Teer enthält, fördert erheblich die Entstehung von Lungentumoren bei Mäusen. Wenn auch der mit Benzin extrahierte noch einige, wenn auch viel geringere Wirksamkeit hatte, so wird vermutet, daß er doch nicht ganz frei von krebserzeugenden organischen Stoffen war.

Der Staub setzte sich zusammen aus $SiO_2$ 44 Proz., CaO 14 Proz., $Al_2O_3$ 5 Proz., $Fe_2O_3$ 4,5 Proz., MgO 2,5 Proz. Da die $SiO_2$ als Silikat vorlag, erzeugte sie bei Meerschweinchen keine Silikose. R. E. Lg.

Bergerhoff, W., **Die Silikose der Bergischen Metallschleifer.** (Arch. Gewerbepathol., Gewerbehyg. 8, 339, 1937.)

Ursache ist in der Hauptsache der $SiO_2$-Gehalt des Schleifstaubes von Natursandsteinen. Die Einführung von $SiO_2$-freien künstlichen Schleifkörpern hat sich hier außerordentlich bewährt. Deren Staub kann im Laufe der Jahre nur eine ungefährliche leichte Pneumokoniose erzeugen. Echte Silikose ist ohne Mitwirkung von $SiO_2$-haltigem Staub noch niemals bei Pliestern, Polierern und Schleifern an Kunststein gesehen worden. Anderseits wird jeder Mensch an Silikose erkranken, wenn er lange feinverteilten $SiO_2$-Staub eingeatmet hat. Die submikroskopischen Teilchen sind die gefährlichsten. R. E. Lg.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen. II.** (Biochem. Z. 295, 1, 1937.)

Die Arbeit enthält vorläufige Mitteilungen über Proteasen aus Kulturfiltraten anaerober Mikroorganismen. Die Nachweistechnik ist von der vorhergehenden Veröffentlichung (Biochem. Z. 294, 1, 1937.) übernommen.

Es wird gefunden, daß bestimmte Stämme des Bazillus perfringens äußerst wirksame Proteasen an die Kulturflüssigkeit abgeben. Schon nach dem Wachstum von nur wenigen Stunden ist ein Enzym nachweisbar, das Gelatine weitgehend spaltet, Ovalbumin, Kasein und Fibrin dagegen nicht angreift. Ferner ist ein Enzym vorhanden, das Klupein erst nach Zusatz von Substanzen mit Sulfhydrylgruppen weitgehend spaltet und schließlich noch in meßbaren Mengen eine Di- und eine Polypeptidase. Die Kulturflüssigkeit des Vibrio septicus enthält ganz ähnliche Enzyme. Dagegen zeichnen sich die Kulturfiltrate des B. botulinus A und B durch eine noch reichhaltigere Proteasenausstattung aus, derzufolge außer Gelatine auch Ovalbumin, Kasein und Fibrin gespalten werden. Das $p_H$-Optimum für diese Spaltungen liegt sehr wahrscheinlich bei 7,0. Zystein und in geringerem Maße auch Blausäure wirken bei allen Proteinsubstraten fördernd auf den Spaltungsverlauf, Jodessigsäure hemmt aber nicht. Bei Klupein tritt die Spaltung nur in Anwesenheit von Sulfhydrylgruppen ein. Anderseits bewirken Sulfhydryl und HCN eine deutliche Hemmung der Peptonhydrolyse. Es dürfte daher eine Papainase nicht vorliegen. In den Kulturfiltraten des B. botulinus finden sich auch Di- und Aminopolypeptidasen, die durch Zystein, HCN und Cu gehemmt werden. Bei Tetanusbazillen können keine Proteasen in den Bouillonkulturen nachgewiesen werden. Sch.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen. III. Mitteilung: Die Proteasen des B. perfringens.** (Biochem. Z. 295, 351, 1938.)

In den Kulturfiltraten des Fraenkel'schen Gasbazillus (B. perfringens) kommen neben Di- und Aminopolypeptidasen zwei Proteinasen vor, die sich in ihrer Wirkungsart streng voneinander unterscheiden. Das als Exoenzym anzusprechende Gelatine spaltende Ferment bildet sich schon nach 4 stündiger Kulturdauer vollständig, während ein zweites Ferment, das seiner spezifischen Wirkungsweise entsprechend als „Klupein spaltendes Enzym" bezeichnet wird, erst nach 12—96 Stunden in merklichen, aber durchaus ungleichen Mengen entsteht. Das letztere ist im Gegensatz zum Gelatine spaltenden Ferment nur in Gegenwart von Sulfhydrilgruppen wirksam; es wird, da es nur bei einem bestimmten Redoxpotential wirkt, als Endoenzym angesehen. Das Gelatine spaltende Ferment kann durch zweimalige Fällung mit Methylalkohol, darauf folgende isoelektrische Fällung, zweimalige $(NH_4)_2SO_4$-Fällung und nachfolgende Dialyse auf einen 1400fachen Reinheitsgrad gebracht werden. Bei der Reinigung wird etwa gleichzeitig vorhandenes „Klupein spaltendes Enzym" als wasserunlösliches Holzgeist-Fällungsprodukt abgeschieden, so daß auf diese Weise eine Trennung der beiden Fermente möglich ist. Das $p_H$-Optimum des Gelatine spaltenden Enzyms liegt bei $p_H$ 7,0, bei $p_H$ 4,0 ist es unwirksam. Die hochgereinigte Lösung dieses Ferments wird von Zystein und HCN schwach, von Cu und Hg stärker gehemmt. Es ist streng spezifisch auf die Gelatinespaltung eingestellt. Ovalbumin, Kasein, Fibrin,

Klupein und Peptin werden von dem gereinigten Enzym im $p_H$-Bereich 5—8,5 auch in Gegenwart von Sulfhydryl, Blausäure oder Ascorbinsäure nicht gespalten. Eine Hemmung des Gelatine spaltenden Fermentes durch normales Pferdeserum, wie sie z. B. bei Enzympräparaten des B. pyocyaneus, B. prodigiosus, B. mesentericus und des B. botulinus feststellbar ist, findet nicht statt, dagegen scheint im Perfringens-Immunserum neben Antitoxinen auch ein gegen das Gelatine spaltende Enzym spezifisch eingestelltes Antienzym enthalten zu sein.

Die Fähigkeit des B. perfringens, ein Klupein spaltendes Enzym zu bilden, ist keine Stammeseigenschaft, denn derselbe Stamm gibt nicht regelmäßig dieses Ferment an die Kulturflüssigkeit ab. Außerdem wird auch in der Nährflüssigkeit der anderen „Gasbranderreger" und des B. botulinus ein in Anwesenheit von Zystein Klupein spaltendes Ferment von wahrscheinlich intrazellulärer Herkunft gefunden. Sch.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen. IV. Mitteilung: Die Proteasen des B. histolyticus.** (Biochem. Z. **295**, 391, 1938.)

Im Vergleich zum B. perfringens enthalten die Kulturfiltrate des B. histolyticus noch wesentlich größere Mengen eines Gelatine spaltenden Fermentes. Daneben findet sich noch ein Ovalbumin, ein Kasein und ein Klupein spaltendes Enzym, das wie beim B. perfringens erst bei Zysteinzusatz wirksam wird. Ferner ist in den Kulturflüssigkeiten des B. histolyticus eine Di- und eine Aminopolypeptidase anwesend. Die Kasein- und Gelatinehydrolyse wird durch Zystein schwach gehemmt, sind jedoch bereits größere Mengen „Klupein spaltendes Ferment" in die Nährlösung übergegangen, so wird das Kaseinund Gelatinespaltungsvermögen durch Sulfhydryl gesteigert. Cu und Hg wirken hemmend, Ascorbinsäure, Hydrazin und Jodessigsäure sind ohne Einfluß. Danach liegt das Kasein und das Gelatine spaltende Ferment in vollaktiver Form in der Kulturflüssigkeit vor und eine Aktivierung durch ein bestimmtes Redoxpotential ist nicht mehr nötig. Pferdeserum vermag nur das Kasein spaltende Ferment, nicht aber das Gelatine spaltende Ferment zu hemmen. Das letztere kann in der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Weise von anderen Proteasen befreit werden. Es zeigt dann ein Wirkungsoptimum bei $p_H$ 7,0 und ein Erlöschen der Wirksamkeit bei $p_H$ 4,0. Im übrigen stimmen die Eigenschaften des gereinigten Gelatine spaltenden Fermentes des B. histolyticus auch in bezug auf das Verhalten gegenüber Zystein, HCN, Cu, Hg, Ferrozyankalium, Ferrosulfat und Zystein-Eisen so weitgehend mit denen des entsprechenden Fermentes des B. perfringens überein, daß an der Identität der beiden Gelatine spaltenden Bakterienfermente nicht gezweifelt werden kann. Sch.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen. V. Mitteilung: Die Proteasen des Rauschbrandbazillus.** (Biochem. Z. **295**, 400, 1938.)

In Rauschbrandbazillen-Kulturfiltraten kann eine nur Gelatine spaltende Proteinase, eine Di- und eine Aminopolypeptidase nachgewiesen werden. Ein „Klupein spaltendes Enzym" ließ sich bis jetzt noch nicht entdecken. Auch bei Rauschbrandbazillen liegt das $p_H$-Optimum des Gelatine spaltenden Fermentes bei $p_H$ 7,0. Da das Verhalten der letzteren gegenüber Zusatzstoffen sowie gegenüber Pferdeserum mit dem des Gelatine spaltenden Fermentes des B. perfringens, Vibrio septicus und B. histolyticus vollkommen übereinstimmt, wird die Vermutung ausgesprochen, daß alle vier Anaerobier das gleiche Gelatine spaltende Enzym enthalten. Sch.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen. VI. Mitteilung.** (Biochem. Z. **295**, 402, 1938.)

Die Abhandlung stellt eine Ergänzung der ersten Mitteilung (Biochem. Z. **294**, 1, 1937) dar. Es wird die Darstellung peptidasenfreier, hochgereinigter pyozyaneusproteinasen beschrieben, wobei von jungen Bouillonkulturen ausgegangen wird. Aus ihnen werden die Proteinasen mit Methylalkohol in der Kälte ausgefällt, mit Wasser aus der Fällung extrahiert, mit natriumazetathaltigem Methylalkohol umgefällt und die wässerigen Auszüge durch Zentrifugieren bei 1000 Touren geklärt. Zur weiteren Reinigung wird mit dem doppelten Volumen eiskalter gesättigter $(NH_4)_2$-Lösung gefällt, die Ausscheidung in Wasser gelöst und dialysiert. Die auf diese Weise erhaltene Pyozyaneusproteinaselösung ist etwa 600—800mal reiner als im Ausgangskulturfiltrat. Cu wirkt nur auf das Kaseinspaltungsvermögen der reinen Pyozyaneusproteinase hemmend, aber nicht auf das Gelatinespaltungsvermögen, während Hg sowohl die Gelatine- wie die Kaseinspaltung deutlich hemmt. Im Gegensatz zur gereinigten Prodigiosusproteinase (vgl. die erste Mitteilung), deren Wirksamkeit gegenüber Kasein und Gelatine nicht merklich gehemmt wird, ist bei der gereinigten Pyozyaneusproteinase eine Hemmung des Gelatine- und Kaseinspaltungsvermögens durch Zystein wie auch durch Blausäure feststellbar. Sch.

Maschmann, E., **Über Bakterienproteasen. IX. Mitteilung: Die Anaerabiase der Gasbranderreger.** (Biochem. Z. **297**, 284, 1938.)

Nach den bisherigen Ergebnissen kann die Existenz eines gelatinespaltenden Enzyms, das sich besonders in den Kulturfiltraten des B. perfringens und B. histolyticus findet, als gesichert gelten. Es gelingt, dieses Enzym auf das rund 2000fache anzureichern und soweit zu reinigen, daß es nur noch gegenüber Gelatine bzw. Kollagen wirksam, dagegen gegenüber Ovalbumin, Serumproteinen, Kasein, Fibrin, Edestin, Clupein und Pepton unwirksam ist. Für diese Proteinase, die im Zustand höchster Reinheit noch typische Eiweißreaktionen, aber keine Molisch-Reaktion mehr gibt, wird die Bezeichnung Kollagenase vorgeschlagen. Es wird angenommen, daß die Kollagenase für die Gasbranderreger eine extrazelluläre Bedeutung besitzt, und daß sie auf den Infektionsverlauf, insbesondere den hierbei zu beobachtenden Bindegewebszerfall einen entscheidenden Einfluß hat.

Neben der Kollagenase findet sich bei Gasbranderregern meist noch eine zweite Proteinase, die früher als „klupeinspaltendes" Enzym bezeichnet wurde. Dieses Ferment bedarf einer Ergänzung durch Sulfhydryl, um niedrigmolekulare Eiweißstoffe wie Pepton und Klupein abbauen zu können. Es unterscheidet sich von den Papeinasen durch sein Wirkungsoptimum, das gegenüber Gelatine um $p_H$ 7,0 gefunden wird und durch die ausgesprochene Substratspezifität gegenüber Klupein. Für diese Proteinase, die als intrazelluläres Ferment aufzufassen ist und ein auf ein bestimmtes Redoxpotential eingestelltes Milieu benötigt, wird die Bezeichnung Anaerobiase vorgeschlagen. Die zu ihrer Aktivierung erforderlichen Sulfhydrylverbindungen, von denen Zystein und Glutathion weit geeigneter sind als Thioglykol- oder Milchsäure, können nicht

durch Ascorbinsäure ersetzt werden. Gegenwart von Jodessigsäure oder von Normalserum hemmen das Klupeinspaltungsvermögen. Dialysiert man klupeinspaltende Kulturfiltrate, so nimmt das Klupeinspaltungsvermögen (im Gegensatz zum Gelatinespaltungsvermögen) ab. Das abgeschwächte dialysierte Ferment, das thermolabil ist, kann jedoch durch Zugabe eines in das Außenwasser gehenden thermostabilen Fermentanteils wieder reaktiviert werden. Eine entsprechende Wiederherstellung gelingt auch bei der durch Holzgeist oder Ammonsulfatfällung abgeschwächten Anaerobiase durch Zusatz der entsprechenden Fällungsfiltrate. Durch Fällen mit Trichloressigsäure kann zwar die Kollagenase unverändert ausgeschieden werden, das Klupeinspaltungsvermögen geht jedoch infolge Säureinaktivirung restlos verloren, so daß der Trichloressigsäureniederschlag weder durch Zugabe von Sulfhydryl noch durch den nichtgefällten Anteil regeneriert werden kann. Es gelingt aber, mit Hilfe der Trichloressigsäurefällung die Kollagenase weitgehend frei von Anaerobiase zu erhalten. Anderseits kann die Anaerobiase durch fraktionierte Ammonsulfatfällung unversehrt von der Kollagenase abgetrennt werden. Zum Beispiel kann aus Perfringenskulturfiltraten durch $^2/_3$-Sättigung mit Ammonsulfat zunächst das Gemisch der beiden Proteinasen ausgefällt und nach Dialysieren die Kollagenase durch Halbsättigung von der erst bei $^2/_3$-Sättigung sich ausscheidenden Anaerobiase isoliert werden. Die Kollagenase kann durch Behandlung mit $^1/_2$ gesättigter Ammonsulfatlösung von wenig wirksamen Begleitsubstanzen befreit und mit Hilfe von Trichloressigsäure oder $CO_2$-haltigem Azeton weiter gereinigt werden. Die Reinigung der Anaerobiase gelingt durch Nachbehandlung mit $^1/_2$-gesättigter Ammonsulfatlösung, Ausfällung bei $^2/_3$-Sättigung und nach erfolgter Dialyse durch $CO_2$-Azetonfällung. Die gereinigte Anaerobiase vermag Kasein und Gelatine, aber zunächst nicht Klupein und Pepton zu spalten. Durch Zystein wird das Spaltungsvermögen gegenüber Kasein und Gelatine stark, das gegenüber Klupein und Pepton nur sehr geringfügig gesteigert. Erst durch gleichzeitigen Zusatz von Zystein und von der thermostabilen Komplettierungssubstanz wird die Wirksamkeit gegenüber Klupein und Pepton wesentlich gesteigert, während unter diesen Bedingungen die Gelatine- und Kaseinspaltung nur schwach gesteigert wird.

Nach diesen Ergebnissen ist der Wirkungsbereich der ursprünglich als „klupeinspaltendes" Enzym bezeichneten Anaerobiase dahin zu erweitern, daß von ihr nach Aktivierung durch Zystein auch Gelatine und Kasein gespalten werden, Klupein und Pepton dagegen erst nach weiterer Ergänzung durch eine thermostabile Substanz. Das $p_H$-Optimum der Gelatinespaltung in Gegenwart von Zystein liegt bei $p_H$ 7,0, das der Klupeinspaltung kann ebenfalls bei $p_H$ 7,0 vermutet werden. Die verschiedenartigen Wirksamkeiten der Anaerobiase werden außer durch Jodessigsäure durch normale Seren von Mensch, Hammel, Kaninchen, Meerschweinchen, Pferd und Rind gehemmt. HCN wirkt aktivierend, vermag aber Zystein nicht zu ersetzen. Sch.

King, E. J., **Die Löslichkeit der Kieselsäure.** (Lancet **1938**, 1236.)

Eine teilweise Lösung des von der Lunge aufgenommenen $SiO_2$-Staubes ist notwendig, damit Silikose entsteht. Deshalb sind Kenntnisse über die Löslichkeitsbeeinflussungen wichtig. Kohlenstaub vermindert die Auflösung wohl nur scheinbar. Die gelöste $SiO_2$ wird auf der Kohle adsorbiert. Gewisse Metalle und ihre Oxyde werden das Gelöste chemisch binden. Obgleich Kalkwasser ein $p_H$ 12 hat, findet man weniger gelöste $SiO_2$, weil sich Ca-Silikat bildet. Nach den Erfahrungen der Geologen erhöht dagegen das Karbonat den Angriff auf den Quarz.

1 Proz. feines Al-Pulver, dem Quarzstaub zugegeben, verhindert nach J. J. Denny (Canad. med. Assoc. J. **37**, 1, 1937) praktisch vollkommen das Inlösunggehen des Quarzes.

King betont zum Schluß jedoch, daß man nicht zu sehr der Neigung der Zeit folgen und das Hauptgewicht auf das Physikalische legen soll. Biologisches gehört dazu. Vielleicht bestehe die Ansicht von Kettle (1936) zu Recht, daß wenigstens eine leichte Infektion, z. B. mit Tuberkeln dazu gehöre, damit durch die $SiO_2$ Fibrose entstehe.

[Tabellen über die Löslichkeiten und über die Korngrößen der industriellen Staube bringt King, Biochemical J. **32**, 417 u. 426, 1938.] R. E. Lg.

## VII. Technische Kolloidforschung

### *g) Kautschukchemie.*

Nowak, P., und H. Hofmeier, **Über den Einfluß kautschukähnlicher Hochpolymerer auf die physikalischen Eigenschaften von Buna-Mischungen.** (Kautschuk **14**, 193, 1938.)

Es wurden eingehende Versuche gemacht, Buna-Mischungen durch Zusatz von nicht vulkanisierbaren Hochpolymeren, wie Oppanol B und C (Polym. Vinylderivate) und Plexigum B und D (Polyakrylsäureester) für bestimmte Zwecke zu verbessern. Der Zusatz bewirkt eine Verschlechterung der Zugfestigkeit, jedoch eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit und der Ozonfestigkeit. Es wurden ferner die Wärme-Druckbeständigkeit, die Ölbeständigkeit sowie die dielektrischen Verluste gemessen. Es ergab sich, daß Oppanolzusätze zu Buna-S-Mischungen für Isolierzwecke besonders geeignet sind, für stark wärmebeanspruchte Mischungen aber besser Perbunan und Plexigum zu verwenden ist. W. G. Benkendorff.

### *o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.*

St., H., **Eine neue Förderrinne zur Fortbewegung von staubförmigen bis feingrießigen Gütern aller Art auf pneumatischem Wege.** (Chemiker-Ztg. **62**, 358, 1938.)

Oberingenieur Goebel † von der Firma G. Polysius A. G. hat den Gedanken entwickelt, poröse keramische Filterplatten für den Bau von Förderrinnen zu verwenden. Man führt unter die Platten komprimierte Luft oder inerte Gase ein. Dadurch wird das aufliegende Mehl aufgelockert und in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand gebracht, in dem es fließt. Für 40 T Stundenleistung benötigt man 60 L Druckluft je Min. und je m Förderlänge. (In ähnlicher Weise kann man durch Einbau von Filtersteinen den Inhalt von Silos auflockern. — Der Filterstein verhält sich in diesen Fällen wie ein poröser Gasverteiler in einer reinen Flüssigkeit. Ref.) Pr.

Samuel, J. O., **Einige Gesichtspunkte über das Ausflocken.** (Ind. Chemist **14**, 138, 1938.)

Versuche, den feinen, tonhaltigen Schlamm von Kohlenwäschereien zum Ausflocken zu bringen, führen

zu der Annahme, man müsse zunächst die negativ geladenen Teilchen durch $OH^-$-Ionen noch weiter aufladen und stärker dispergieren und dann erst durch Kationen ausflocken. $Ca(OH)_2$ erwies sich als besonders wirksam. Eine weitere Verbesserung der Ausflockung soll sich ergeben durch Zusatz eines „Unifloc" genannten Mittels, das aus Amylopektin besteht und aus den Zellhäuten von Stärkekörnern hergestellt wird. Kolloides Eisenoxyd läßt sich damit noch leichter abscheiden. Abwässer der Zellstoffindustrie u. dgl. sind erst mit Metallchloriden oder -sulfaten zu behandeln. Für Hausabwässer sind noch weitere (nicht genannte) Zusätze erforderlich. Das Absitzen wird durch besondere Stromführung befördert; der Kasten ähnelt einer verkehrten Nautilus, also der schneckenförmige Raum mit Prallflächen ist außen eng und flach gewickelt und innen von großem Querschnitt und stark gerollt; die Fließrichtung ist von außen nach innen. — Nach dieser Vorbehandlung waren alle ausgeflockten Schlämme auf dem Vakuumdrehfilter bequem filtrierbar. Pr.

*p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.*

Weier, E., **Faktoren, welche die Reduktion des Silbernitrats durch Chloroplasten herbeiführen.** (Amer. J. Bot. **25**, 501, 1938.)

Es ist sehr wahrscheinlich, daß der Gehalt an Askorbinsäure dieses bewirkt. R. E. Lg.

Goetz, A., und S. Scott-Goetz, **Das Verglasen einzelliger Organismen.** (Naturwiss. **26**, 427, 1938.)

Es war bekannt, daß es manche Protozoen und Protophyten gibt, die auf 4,2° abs. abgekühlt werden können, und die nach dem Auftauen noch lebensfähig sind. Das aber gelang nur, wenn sie vorher von Wasser befreit waren. Bildung von Eiskristallen würde sie zerstören.

Bei Kulturen mit dem gewöhnlichen Wassergehalt von Saccharomycen cerevisiae gelingt das, wenn man sie in eine Atmosphäre von einer Temperatur zerstäubt, die unter —110° C liegt. Dazu ist eine Atmosphäre von Isopentan brauchbar. Zugabe von Gelatine oder ähnlichen Schutzkolloiden zur Kultur begünstigt das noch. Die Eiskristallbildung unterbleibt. Das Wasser in den Zellen bleibt in ungeordnetem, glasigen Zustand. Auch beim Auftauen muß natürlich intermediäre Kristallisation des Wassers verhindert werden.

[Bei größeren Organismen wurde eine ähnliche „vitale Fixation" 1911 von Millgaard versucht. Jedoch mußte diese mißlingen. Ref.] R. E. Lg.

*q) Kunststoffe.*

Kern, W., **Über die Polymerisation der monomeren Akrylsäure zu löslichen und unlöslichen Polymeren.** (Kunststoffe **28**, 257, 1938.)

Während reine monomere Akrylsäure sich bei Raumtemperatur lange Zeit unverändert hält, tritt später spontane Polymerisation unter Wärmeentwicklung auf.

Die Polymerisation von Vinylverbindungen, wie Akrylsäure und Styrol, führt gewöhnlich zu löslichen Polymerisationsprodukten, bestehend aus wenig oder gar nicht verzweigten Fadenmolekülen. Geringe Mengen von Divinylverbindungen, z. B. Divinylbenzol, Divinylketon, sowie die Akrylsäurediester des Glykols und Hydrochinons, bewirken, daß bei der Polymerisation unlösliche, beschränkt quellbare Produkte gebildet werden. Bedingung dafür ist, daß die Konstitution der Divinylverbindungen eine ähnliche wie die der zu polymerisierenden Vinylverbindung ist, so daß diese in die Fadenmoleküle eingebaut werden und dadurch eine Verzweigung derselben bewirkt wird, die zur begrenzten Löslichkeit führt.

W. G. Benkendorff.

Löbering, J., **Kinetik und Viskosität, zwei Probleme bei den Hochpolymeren.** (Z. Elektrochem. **44**, 743, 1938.)

Am Beispiel des Polyoxymethylens wird der bei den meisten Polymerisationsprozessen angenommene Übergang vom homogenen zum heterogenen Medium untersucht. Während die Kettenlänge maßgebend für die Bruttogeschwindigkeit ist, kann durch Beeinflussung der Gleichgewichtskonstanten, z. B. durch Temperaturveränderung und vielleicht auch durch mechanische Einflüsse, der Polymerisationsgrad nach vorheriger Berechnung geregelt werden.

Es wird ferner über die bei einigen Hochpolymeren festgestellte Beeinflussung der Viskosität durch Bestrahlung mit kurzwelligen Strahlen berichtet.

W. G. Benkendorff.

Monnier, D., B. Susz und E. Briner, **Ramanspektren der Akrylsäure und der Methyl- und Äthylester der Methakrylsäure bei verschiedenen Polymerisationsstufen.** (Helv. chim. acta **21**, 1349, 1938.)

Es wurden die Ramanspektren der Akrylsäure und der monomeren und der polymerisierten Äthyl- und Methylester der Methakrylsäure aufgenommen und untersucht. Um den Polymerisationsprozeß besser verfolgen zu können, wurde ein Präparat nur teilweise polymerisiert und die Weiterpolymerisation mit Hilfe von Hydrochinon verhindert.

Mit fortschreitender Polymerisation kann ein Intensitätsrückgang der Häufigkeit von doppelten Bindungen beobachtet werden, während für die Gruppe

das Umgekehrte beobachtet wurde.

Dieses Ergebnis kann, in Übereinstimmung mit anderen Autoren, so erklärt werden, daß die Kettenpolymerisation durch Aufrichtung der doppelten C=C-Bindung entsteht. (Orig. franz.)

W. G. Benkendorff.

Kuhn, W., **Beziehungen zwischen Konstitution und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Verbindungen.** (Kautschuk **14**, 182, 1938.)

Es wird zunächst über die Molekülgestalt des Kautschuks im flüssigen oder im ungedehnten elastisch festen Zustand berichtet und dabei festgestellt, daß infolge der mehrfach vorhandenen C—C-Einfachbindungen freie Beweglichkeit um diese stattfinden muß. Statistische Untersuchungen des Verf. haben gezeigt, daß der Molekülfaden nach größtmöglicher Unordnung, in Gestalt eines sehr losen Knäuels strebt, dessen Form sich infolge Brown'scher Bewegung der einzelnen Fadenmoleküle dauernd ändert. (Diese Annahme wurde bekanntlich von W. Haller 1929 eingeführt. — Wo. O.) Verf. unterscheidet Makro-Brown'sche Bewegung, die eine Änderung des äußeren Aussehens des Molekülfadens bewirkt und Mikro-Brown'sche Bewegung, die keine Änderung der Gestalt bewirkt und nur aus ganz kleinen Bewegungen der einzelnen Fadenteile besteht.

Für den gedehnten Kautschuk ist charakteristisch, daß dort die Mikro-Brown'sche Bewegung

möglich ist, die Makro-Brown'sche Bewegung jedoch nicht stattfinden kann. Die elastische Spannung des Kautschukmoleküls stellt keinen energetischen Unterschied zwischen der gedehnten und der ungedehnten Molekülkonstellation dar, sondern besteht lediglich aus dem Bestreben, in den statistisch wahrscheinlichsten Zustand, in die Knäuelgestalt, überzugehen.

Daß keine energetischen Unterschiede bestehen, kann durch die Tatsache bewiesen werden, daß die Spannung im gedehnten Zustand genau proportional der absoluten Temperatur ansteigt und daß Kautschuk sich beim Dehnen erwärmt und sich beim Zusammenziehen abkühlt.

Bedingung dafür, daß ein hochpolymerer Körper elastisch sein kann, ist also vor allem die Möglichkeit der Mikro-Brown'schen Bewegung und die Unmöglichkeit der Makro-Brown'schen Bewegung. Die Erfüllung dieser beiden Bedingungen ist einerseits abhängig von der Temperatur und ferner von der Größe der Nebenvalenzkräfte, deren Größe nun aber von der chemischen Konstitution abhängt. Daher muß die Einführung von Doppelbindungen oder polaren Gruppen, wie der —OH- oder —$NO_2$-Gruppen, in einen Körper dessen elastische Eigenschaften stark beeinflussen.

Bei tiefer Temperatur geht die Möglichkeit der Mikro-Brown'schen Bewegung verloren, wie am Beispiel des Kautschuk, der hart und spröde wird, gezeigt werden kann. Bei zu hoher Temperatur wird aber außer der Mikro-Brown'schen Bewegung auch die Makro-Brown'sche Bewegung frei werden, d. h. die Moleküle gehen im gedehnten Stück in den Zustand größter Unordnung zurück, die Substanz verliert die elastische Spannung. Bedingung für elastische Eigenschaften eines Präparates ist also eine bestimmte mittlere Temperatur.

Bei einer Reihe hochpolymerer Stoffe konnte durch geeignete Temperaturwahl erreicht werden, daß diese kautschukelastische Eigenschaften erhielten. Die Temperaturänderung kann die Stärkung der Nebenvalenzkräfte bewirken und ruft damit die Mikro-Brown'sche Bewegung hervor.

Es wird vom Verfasser weiter über seine Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kautschukelastizität vom Polymerisationsgrad, also der Molekülgröße, berichtet, nur ein hoher Polymerisationsgrad kann zur Kautschukelastizität führen.

Die Tatsache, daß beim Dehnen vieler Präparate Kristallisation beobachtet wird, besagt nicht, daß diese für das Zustandekommen der Kautschukelastizität wesentlich ist. Die Kristallisation ist vielmehr eine manchmal auftretende beiläufige Erscheinung, bedingt durch die Freiheit der Mikro-Brown'schen Bewegung.

W. G. Benkendorff.

Seebach, F., **Untersuchungen über die Rolle der Katalysatoren bei der Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten.** (Fette u. Seifen **45**, 509, 1938.)

Verf. teilt über Untersuchungen an Novolaken und technischem Resol mit, die unter Verwendung von Katalysatoren mit verschiedenem $p_H$-Wert kondensiert wurden. Zunächst wurden Kondensationen von Phenöl mit Formaldehyd untersucht. Bei Anwendung saurer Katalysatoren konnte bei der Vakuumdestillation stets reines p-p-Dioxy-diphenylmethan abgeschieden werden, während bei Verwendung alkalischer Kontaktmittel o-p-Dioxy-diphenylmethan erhalten wurde. Die gleichen Beobachtungen wurden beim o- und m-Kresol gemacht. Bei saurer Kondensation entsteht aus o-Kresol das 4,4′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylmethan, aus m-Kresol das 4,4′-Dioxy-2,2′-dimethyl-diphenylmethan, während bei alkalischer Kondensation aus o-Kresol das 4,2′-Dioxy-3,3′-dimethyl-diphenylmethan und aus m-Kresol das 4,2′-Dioxy-2,4′-dimethyl-diphenylmethan entsteht. Beim p-Kresol ist die p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl besetzt, und es bildet sich bei saurer oder alkalischer Kondensation immer das o-o-Dioxydimethyl-diphenylmethan. Werden die Novolake durch Kondensation von Formaldehyd mit technischem Trikresol hergestellt, so bilden sich natürlich ungleich mehr verschiedenerlei Kondensationsprodukte.

W. G. Benkendorff.

Jenckel, E., und K. Überreiter, **Über Polystyrolgläser verschiedener Kettenlänge.** (Z. phys. Chem., Abt. A **182**, 361, 1938.)

Es wird der Einfluß der Kettenlänge und des Zusatzes von Schwefel und Paraffinöl auf das Volumen, das Fließvermögen sowie auf die Elastizität verschiedener Polystyrole untersucht. Alle hoch- und niedermolekularen Polystyrole können als Gläser aufgefaßt werden, sie erweichen ohne Auftreten einer neuen Phase und zeigen auf der Volumen-Temperatur-Kurve den für Gläser charakteristischen Knickpunkt. Mit wachsender Kettenlänge verschiebt sich die Lage des Einfrierbereiches (Transformationsintervalles) zu höheren Temperaturen. Der Einfrierbereich eines Polystyrolglases, das neben langen auch kurze Ketten enthält, liegt in der Mitte zwischen den Komponenten und ist wesentlich verbreitert. Zusatz geringer Mengen Schwefel bei der Polymerisation hindert die Ausbildung längerer Ketten und bewirkt die Bildung von Verbindungen, die als Weichmacher wirken, dadurch wird die Einfriertemperatur stark herabgesetzt. Durch den Zusatz eines indifferenten Stoffes mit sehr kleinen Molekülen, z. B. Paraffinöl, wird die Einfriertemperatur herabgesetzt.

Die elastische Verformung besteht aus einer augenblicklich verlaufenden Dehnung und einer zeitlichen stark temperaturabhängigen Nachwirkung. Die Geschwindigkeit der letzteren nimmt mit steigender Temperatur etwa exponentiell zu. Der Elastizitätsmodul nimmt mit steigender Temperatur ab. Während niedermolekulare Polystyrolfäden äußerst spröde und zerbrechlich sind, verschwindet die Sprödigkeit mit wachsender Kettenlänge. Sehr hochmolekulare Polystyrolfäden zeigen bei höherer Temperatur Kautschukelastizität.

W. G. Benkendorff.

# Bücherbesprechungen.

**Chemie und Physiologie des Eiweißes.** 3. Frankfurter Konferenz für medizinisch-naturwissenschaftliche Zusammenarbeit am 2. und 3. Juni 1938. Mit Unterstützung der Stadt Frankfurt a. M. herausgegeben von R. Otto, K. Felix und F. Laibach. 203 Seiten, mit 1 Abb. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis kart. RM 9.—.

Es ist sehr bemerkenswert, daß das Bedürfnis nach engerer Zusammenarbeit zwischen Medizinern und Naturforschern zur Zeit ein so reges und dringendes ist, daß die regelmäßigen Zusammenkünfte der bestehenden Organisationen für diese Zwecke nicht mehr auszureichen scheinen. Die Frankfurter Fach-

genossen, die sich für diese Zusammenarbeit ganz besonders interessieren, sind in wenigen Jahren nun schon ein drittes Mal zusammengekommen, und das Thema der diesjährigen Verhandlungen ist in der Tat besonders geeignet dazu, Naturwissenschaftler wie Mediziner zu sammeln. Wir finden 17 Vorträge, die von überraschend verschiedenen Seiten her den großen Fragenkomplex aufrollen, und der Berichterstatter wüßte keine bessere Kennzeichnung und schon äußerliche Empfehlung des Buches als die Aufzählung der Titel dieser Vorträge:

K. Felix (Frankfurt a. M.), Die Struktur des Eiweißes als Grundlage für sein physiologisches Verhalten.
W. Dirscherl (Frankfurt a. M.), Wirksame Eiweiße und Peptide, Proteohormone.
H. Gremels (Marburg), Einfluß des Eiweißes auf die Wirkung von Arzneimitteln.
H. Bennhold (Hamburg), Das Bluteiweiß als Transportorgan.
Th. Wagner-Jauregg (Frankfurt a. M.), Eiweiß als Bestandteil von Fermenten.

E. Abderhalden (Halle a. S.), Die Spezifität des Eiweißes und die Abwehrfermente.
W. Weichardt (Wiesbaden), Unspezifische Eiweißtherapie.
R. Prigge (Frankfurt a. M.), Eiweiß als Antigen.
R. Otto (Frankfurt a. M.), Eiweiß, Anaphylaxie und Allergie.
K. Laubenheimer (Frankfurt a. M.), Beziehungen der Antikörper zu den verschiedenen Eiweißfraktionen des Serums.

K. Wetzel (Berlin-Friedenau), Zur Frage der Ammoniakentgiftung in der Pflanze.
C. Schöpf (Darmstadt), Die Synthese von Alkaloiden aus Aminosäuren in der Pflanze.
F. Laibach (Frankfurt a. M.), Eiweißbausteine und -abbauprodukte als Wirkstoffe im Pflanzenreich.
H. Fink (Berlin), Über die Züchtung eiweißreicher Hefe.
R. von Sengbusch (Luckenwalde), Eiweißreiche Kulturpflanzen: Süßlupinen und Sojabohnen.
W. Heupke (Frankfurt a. M.), Das Eiweiß in der menschlichen Ernährung.
K. Zorn (Frankfurt a. M.), Verwertung der Aminosäuren im Tierkörper.

Neben den Vorträgen selbst sind auch die Diskussionsbemerkungen abgedruckt worden, ja unter den letzteren auch noch eine Anzahl offenbar nicht angemeldeter weiterer kleinerer Vorträge. Gelegentlich findet man dieselbe Erscheinung (z. B. die Eigenarten des Slotta'schen Crotoxins) in mehreren Vorträgen behandelt. Aber derartige unvermeidliche Überschneidungen sind nicht nur verständlich, sondern sie betonen in ungewollter, höchst objektiver Weise die Wichtigkeit eines neuen Ergebnisses. Überall findet man nicht nur eine autoritative Darstellung, sondern auf kurzem Raum die neuesten Resultate zusammengefaßt.

Ein Kolloidchemiker ist freilich in dieser Versammlung nicht zu Worte gekommen, was der Berichterstatter bedauert. Freilich darf hieraus nicht auf eine Gegnerschaft der Organisatoren der Frankfurter Konferenzen gegenüber unserer Wissenschaft geschlossen werden. An den „kolloiden Zustand" wird wiederholt appelliert, in charakteristischer und bekannter Weise meist erst dann, wenn z. B. auf konstitutionschemischem Wege ein Problem anscheinend nicht mehr weiter behandelt werden kann. Auch finden sich so ausgezeichnete Sätze wie z. B. derjenige von W. Dirschel über wirksame Eiweiße, gemäß dem „das ganze Eiweißmolekül, wenn auch nicht in allen Einzelheiten, für die Wirksamkeit notwendig ist", was „vielleicht so zu erklären ist, daß bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften zur Entfaltung der Wirkung unerläßlich sind" (S. 18).

Der Mediziner R. Otto, der Physiologe K. Felix und der Botaniker F. Laibach sind zu beglückwünschen zur Organisation dieser fruchtbaren Zusammenarbeit. Das Buch selbst enthält soviel Interessantes und Anregendes, daß der Berichterstatter mehrere genußreiche Abende mit seiner Lektüre verbracht und eine Menge aus ihm gelernt hat. Er möchte die Sammlung auch den Lesern der Kolloid-Zeitschrift warm empfehlen. Wo. Ostwald.

**Koks.** Ein Problem der Brennstoffveredlung. Von Dr. Heinz Kurz und Dr. Fritz Schuster. Bd. 17 der Reihe: Chemie und Technik der Gegenwart. 382 Seiten mit 106 Abbildungen. (Leipzig 1938, Verlag von S. Hirzel.) Preis RM 20.—, geb. RM 21.40.

Das vorliegende Buch verdankt in den Grundideen, dem Aufbau und der Gestaltung seine Entstehung einer Gemeinschaftsarbe it,die sich aus Beobachtungen des Hauptamtes für Technik auf dem Gebiet der thermischen Veredlung fester Energierohstoffe ergab. Die Kohle ist längst vom Heizstoff zu einer Rohstoffbasis für neue Industrien und Synthesen geworden. Diese Erkenntnis beschränkt sich heute nicht mehr auf die Steinkohle, sondern ist auf alle festen Brennstoffe, die sich veredeln lassen, erweitert worden. Auf der Verkokung baut sich die weitaus größte Zahl der Verfahren auf, die die festen Brennstoffe rohstoffmäßig betrachten und verarbeiten. Das Haupterzeugnis der Verkokung ist stets der Koks.

Namhafte Fachgenossen haben daher den Koks in den Mittelpunkt dieses wirklich ausgezeichnet angelegten Werkes gestellt. Sie geben in klarer Sprache eine umfassende Darstellung der Verkokung und aller mit ihr zusammenhängenden Fragen wissenschaftlicher, technischer und wirtschaftlicher Art, wobei hervorzuheben ist, daß die wissenschaftlichen Fragen ebenso übersichtlich und eindringlich geschildert werden wie die rein technischen Fragen. Besonders wertvoll wird uns das Buch dadurch, daß auch Grenzgebiete mit einbezogen wurden, die in anderen Werken keine gebührende Behandlung finden konnten. So wird also hier ein großes Fachgebiet behandelt, das in den beiden ersten Abschnitten die Begriffsbestimmung des Kokses, seine verschiedenen Arten je nach Rohstoff und Herstellung und die Geschichte der Verkokung unter Beigabe einer Zeittafel bringt. In der „Chemie und Physik" der Kokse hören wir unter anderem etwas über den Verlauf der Koksbildung, über die chemische Zusammensetzung der Kokse und seiner Rohstoffe, über Wasser-, Asche- und Schwefelgehalt, sowie deren Einflüsse auf die Brennstoffe. Hinweise auf den Stickstoffgehalt der Brennstoffe und auf die Festigkeit der Kokse beschließen diesen Abschnitt.

Diesen mehr wissenschaftlichen Kapiteln folgt eine Reihe von Kapiteln über die Erzeugung und Verwendung der Kokse. Sie unterrichten uns in ausführlicher Weise über sämtliche, auch die neuesten Verfahren der Holz- und Torfverkokung, der Braun- und Steinkohlenschwelung, der Erzeugung von Gas-, Zechen- und Pechkoks, über Feuerungen mit allen

Arten von Feuerungsanlagen, über Vergasung von Koksen in ortsfesten Generatoren und über Fahrzeuggaserzeuger. Kurze Angaben über die praktisch wichtigen, chemischen Verwendungsmöglichkeiten finden wir am Ende dieses Kapitels.

Interessant und sehr beachtenswert sind die wohl erstmaligen Ausführungen über Verbundbetriebe auf der Grundlage der Verkokung. Aus der Zahl der vielen möglichen Fälle sind einige als besonders wichtig herausgestellt worden. Es handelt sich um die Gasschwelwerke, Gaskraftwerke und Schwelkraftwerke. So werden die Voraussetzungen für die Kuppelung von Gaswerk und Steinkohlenschwelwerk, von Gaswerk und Elektrizitätswerk und von Kraftwerk und Schwelwerk diskutiert und außerdem noch besondere Kuppelungsmöglichkeiten besprochen. In nicht allzu ferner Zeit dürfte manches des hier Erörterten, insbesondere die Errichtung von Steinkohlen-Schwelkraftwerken verwirklicht werden.

Das Kapitel Kokswirtschaft befaßt sich mit der wirtschaftlichen Bedeutung des Kokses beim Bergbau und in der Gaswirtschaft, ferner mit der Selbstkostenermittlung in der Kokserzeugung und mit der Organisation des Koksverkaufs. Mit statistischen Ausführungen schließt das äußerst vielseitige Werk.

Die Absicht der Verfasser, nicht nur einen Bericht über den mit der Gegenwart abgeschlossenen Stand der Technik zu geben, sondern darüber hinaus lebendige Gegenwartsfragen herauszugreifen, um neben dem Bild des Bestehenden Anregungen für die künftige Entwicklung zu geben, ist als durchaus gelungen zu betrachten. Das erstklassig ausgestattete Werk ist mit vielen schematischen Zeichnungen, Abbildungen, Diagrammen und Tabellen versehen und macht durch die allseitig ausführlichen Literaturangaben jederzeit dem Leser ein weiteres Eindringen in die verschiedenen Stoffgebiete möglich. So hat die weitgehende wissenschaftliche und praktische Erfahrung der Verfasser ein Werk geschaffen, das unzweifelhaft von allen interessierten Kreisen lebhaft begrüßt werden wird.

K. Gänicke (Bad Dürrenberg).

**Kurze Einführung in die Galenische Pharmazie,** unter besonderer Berücksichtigung des Deutschen Arzneibuches. Von Dr. Hans Wojahn, Dozent für pharmazeutische Chemie an der Universität Kiel. VIII und 184 Seiten mit 6 Abbildungen. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag von Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 10.—.

Das Buch ist von einem jungen Pharmazie-Dozenten in erster Linie für Pharmazeuten und Apotheker geschrieben, die ja an den Grundprinzipien der Galenik und angewandten Pharmazie besonders interessiert sind. Auf Grund der neuen Prüfungsordnung für Apotheker ist die galenische Pharmazie Unterrichts- und Prüfungsfach geworden, und deshalb schließt dieses erste Lehrbuch über „Galenische Pharmazie" eine Lücke in der Reihe der Unterrichtsbücher der Pharmaziestudierenden und stellt eine wünschenswerte Bereicherung der pharmazeutischen Fachliteratur dar. Man wird erwarten dürfen, daß gerade von diesem Teil der Pharmazie wichtige Ströme neuen Lebens in der deutschen Pharmazie ausgehen werden.

Um einen kurzen Einblick in den Umfang und die Abgrenzung des Buchinhaltes zu geben, seien die Hauptüberschriften der 15 Kapitel, in die das Buch eingeteilt ist, wiedergegeben: Wesen und Bedeutung der galenischen Pharmazie — Hauptinhaltsstoffe der Drogen — Veränderung der Drogen bei der Lagerung — Extraktionsmethoden zur Herstellung galenischer Präparate — Dekokte und Infuse — Wässerige Auszüge von Drogen — Tinkturen — Extrakte und Fluidextrakte — Sirupe — Pillen — Tabletten — Emulsionen, Linimente und Vasolimente — Salben — Stuhlzäpfchen und Vaginalkugeln — Auswahl von Untersuchungsmethoden.

Diese Aufstellung zeigt schon, daß das Buch auch das Interesse des Kolloidchemikers beansprucht; denn es sind darin eine Reihe wichtiger Gebiete der speziellen Kolloidchemie behandelt. Es wäre deshalb sehr zu begrüßen, wenn gerade von kolloidchemischer Seite an den in Frage kommenden Gegenständen Kritik geübt würde, woraus sich manche Anregung für eine Neuauflage ergeben könnte.

Die einzelnen Kapitel sind sachlich, klar und übersichtlich geschrieben. Hervorzuheben ist die vorsichtige kritische Grundhaltung des Verfassers, die Unwichtiges und Nebensächliches beiseite läßt, allerdings auch manche wichtige Kapitel zu wenig ausführlich und etwas einseitig behandelt und manches gerade in der jetzigen Zeit Wichtige — Ersatzstoffe für Auslandsdrogen usw.! — unberücksichtigt läßt.

Im ganzen liegt ein Buch vor, das wohl zu loben und zu empfehlen ist. Es wird nicht nur für Studierende und Lehrer ein unentbehrliches Hilfsmittel beim Unterricht sein, sondern vor allem auch dem in der Praxis stehenden Apotheker und pharmazeutischen Chemiker bei der täglichen Arbeit gute Dienste leisten.

R. Dietzel (Erlangen).

**Trommelmühlen für feinste Naßvermahlungen.** Ihre zweckmäßige und vorteilhafte Anwendung in der Praxis. Von Otto Promnitz sen. Mit 2 Abb. (Berlin 1938, Union Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin Roth & Co.) Preis kart. RM 1.80.

Eine aus der Praxis für die Praxis geschriebene Schrift über die Verwendung von Trommelmühlen, insbesondere für die Herstellung von Farbstoffverreibungen und Pigmenten. Auf theoretische Erörterungen wird verzichtet, doch können die technischen Ausführungen im Betriebe von Nutzen sein.

J. Reitstötter (Berlin).

**Die Küste der englischen Schichtstufenlandschaft.** Von Hildegard Bödler. 71 Seiten (S. 145—216), 8 Bild- und 8 Kartentafeln. Nova Acta Leopoldina, Neue Folge, Bd. 5, Nummer 28. (Halle/Saale 1937.) Preis RM 12.50.

Die Küstenmorphologie der englischen Schichtstufenlandschaft ist vom geologischen Bau bestimmt; klimatische Verhältnisse und Meeresbewegungen spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Sande, Kiese, Tone und andere Sedimente tertiären und diluvialen Alters bedingen im allgemeinen eine geringe Kliffhöhe; diese ist hingegen groß, wo ältere Gesteine, Kalke, Sandsteine und deren Zwischenglieder aus dem Mesozoikum — teilweise in gekippter Lagerung — am Meere anstehen.

Viele Höhenschichten- und Übersichtskarten, Profile, Skizzen und eine Reihe guter Photos erläutern die Darstellungen bestens und geben vor allem ein anschauliches Bild von der Entwicklung der englischen Küste und den sorgfältig herausgearbeiteten morphologischen Kleinformen.

Thierbach (Leipzig).

# Patent-Teil.

## Die Rechtsvereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes.

*Von Walther Skaupy (Berlin).*

Nach Art. II des Gesetzes über die Wiedervereinigung Österreichs mit dem Reich vom 13. März 1938 bliebe das in Österreich geltende Recht bis auf weiteres in Kraft. Es war aber zu erwarten, daß auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes, insbesondere des Patentrechts, alsbald die ersten Schritte zur Rechtsvereinheitlichung getan würden, da gerade auf diesem Gebiete die Notwendigkeit einer schnellen Regelung sich aufdrängte. Die zunächst wichtigsten Fragen sind demgemäß bereits in der „Verordnung über den gewerblichen Rechtsschutz in Österreich" vom 28. April 1938 (RGBl. I, 456) geregelt worden.

Die Verordnung bestimmt zunächst in § 1, daß Patente, Gebrauchsmuster und Warenzeichen, die nach dem 14. Mai 1938 beim Reichspatentamt angemeldet werden, im Lande Österreich die gleiche Wirkung wie im übrigen Reichsgebiet haben, soweit ihnen nicht Rechte entgegenstehen, die in Österreich auf Grund einer Anmeldung mit gleichem oder älterem Zeitrang erworben worden sind. Anderseits werden Anmeldungen von Patenten und Marken nach dem 14. Mai 1938 im Lande Österreich überhaupt nicht mehr entgegengenommen. Alle von diesem Stichtag ab getätigten Anmeldungen werden also im gesamten jetzigen Reichsgebiet einheitlich behandelt; sie haben überall die „gleiche Wirkung". Hierdurch wird die Entstehung von Schutzrechten, die auf das Land Österreich beschränkt sind, für die Zukunft verhindert. Indessen werden die durch bereits in Österreich getätigten Anmeldungen entstandenen Rechte gewahrt. Ihre Berücksichtigung erfolgt allerdings, um eine Verzögerung des patentamtlichen Verfahrens zu unterbinden, nicht bereits im Erteilungsverfahren; sie müssen vielmehr erforderlichenfalls vor den Gerichten geltend gemacht werden. Nicht ganz klar kommt in der Verordnung zum Ausdruck, ob die „gleiche Wirkung" für alle nach dem 14. Mai 1938 angemeldeten Schutzrechte sich soweit erstreckt, daß das geltende deutsche Patentrecht für alle Anmeldungen gilt. Man wird aber sinngemäß nichts anderes annehmen können, da es bei allen Neuanmeldungen irgendeine Unterscheidung hinsichtlich ihrer Herkunft nicht mehr gibt und diese auch von dem Reichspatentamt nach dem auf Grund des deutschen Patentgesetzes vorgeschriebenen Verfahren behandelt werden. Dasselbe ergibt sich auch durch Umkehrschluß aus § 4 der Verordnung, wonach sich die Rechtsverhältnisse der in Österreich bereits erteilten Patente bis auf weiteres nach den bisher dort geltenden Vorschriften regeln. Auch der maßgebende Referent des Reichsjustizministeriums, Kammergerichtsrat Kühnemann, hat sich in einem Aufsatz (vgl. Deutsche Justiz 1938, 741 ff.) nunmehr dahingehend geäußert, daß auf die aus Anmeldungen nach dem 14. Mai hervorgegangenen Rechte ausschließlich das deutsche Patentgesetz vom 5. Mai 1936 Anwendung findet.

Schwieriger war die Aufgabe, eine Übergangsregelung bei den Schutzrechten zu treffen, die vor dem 15. Mai 1938 in Österreich und im früheren Gebiet des Reichs angemeldet wurden. Hier bestimmt § 2 Abs. 1 der Verordnung, daß die bis zum 14. Mai 1938 in Österreich vorgenommenen Anmeldungen von Patenten und Marken (Gebrauchsmuster gab es in Österreich nicht) Prioritätsrechte begründen, die in den Art. 4 der Pariser Verbandsübereinkunft zum Schutze des gewerblichen Eigentums bestimmten Inhalt haben. Wer aus einer solchen österreichischen Anmeldung beim Reichspatentamt ein Prioritätsrecht in Anspruch nimmt und die Berechtigung hierzu nachweist, ist von den Gebühren für die Anmeldung der entsprechenden Patente, Gebrauchsmuster und Warenzeichen mit Ausnahme der Klassengebühren für Warenzeichen befreit; bereits gezahlte Gebühren werden jedoch nicht erstattet. Das Prioritätsrecht gemäß Art. 4 der Pariser Verbandsübereinkunft, der sowohl Deutschland wie Österreich beigetreten waren, bewirkt, daß der Zeitpunkt, in dem ein Patent in einem Verbandsland angemeldet worden ist, auch als Anmeldezeitpunkt für alle anderen der Übereinkunft beigetretenen Staaten gilt, auch wenn die Anmeldung doch erst später erfolgt. Diese weiteren Anmeldungen müssen aber innerhalb der Prioritätsfristen erfolgen, welche bei Patenten 12 Monate, bei Warenzeichen 6 Monate nach der Anmeldung im ersten Land betragen. Der Inhaber einer bis zum 14. Mai 1938 in Österreich erfolgten Anmeldung ist also hinsichtlich der Inanspruchnahme der Priorität für das übrige Reichsgebiet nicht anders gestellt, als der Anmelder irgendeines anderen Verbandslandes. Er wird indessen von der Zahlung irgendwelcher Gebühren bei dem Reichspatentamt befreit.

Etwas abweichend ist naturgemäß die Regelung für die in Deutschland bzw. dem Altreich bis zum 14. Mai 1938 erfolgten Anmeldungen. Hier bestimmt § 2 Abs. 2 der Verordnung: „Wer vor dem 15. Mai 1938 beim Reichspatentamt ein Patent, ein Gebrauchsmuster oder ein Warenzeichen angemeldet hat, kann innerhalb der im Art. 4 der Pariser Verbandsübereinkunft bestimmten Prioritätsfristen durch schriftliche Erklärung an das Reichspatentamt die Erstreckung des Schutzrechts auf das Land Österreich herbeiführen. Diese Wirkung tritt jedoch nur insoweit ein, als nicht Rechte entgegenstehen, die in Österreich auf Grund einer Anmeldung mit gleichem oder älterem Zeitrang erworben worden sind. Die Erklärung wird ohne Prüfung der Wirksamkeit in die Rolle eingetragen und bekannt gemacht; jedoch können offenbar verspätete Erklärungen zurückgewiesen werden." Das Verfahren ist also in diesem Falle sehr vereinfacht, was sich ohne weiteres daraus erklärt, daß der gewöhnliche Weg der Nachanmeldung nach dem 14. Mai in Österreich nicht mehr beschritten werden kann, weil dann Anmeldungen dort nicht mehr angenommen werden.

Eine für die Praxis sehr wichtige Bestimmung findet sich in § 2 Abs. 3 der Verordnung, wonach in beiden Fällen (§ 2 Abs. 1 und 2) die Prioritätsfristen, die in der Zeit vom 12. März bis 29. Juni 1938 abgelaufen sind oder noch ablaufen, bis zum 30. Juni 1938 verlängert werden. Mit dieser Verlängerung der Fristen soll der zunächst infolge der Wiedervereinheitlichung geschaffenen Unklarheit über die Rechtslage Rechnung getragen und den Anmeldern Gelegenheit gegeben werden, etwa Versäumtes nachzuholen und

in Ruhe zu prüfen, ob sich jeweils eine Inanspruchnahme der Priorität empfiehlt.

Besondere Bestimmungen trifft § 3 der Verordnung über die auf Grund des Madrider Abkommens international zu registrierenden Fabrik- oder Handelsmarken. Nach Art. 4 dieses Abkommens ist eine Marke vom Zeitpunkt der Registrierung beim Internationalen Büro in Bern an in jedem Mitgliedsstaat ebenso geschützt, wie wenn sie dort unmittelbar hinterlegt worden wäre. Die in Bern eingetragenen Marken werden den Behörden der einzelnen Verbandsländer mitgeteilt und dort auf Schutzfähigkeit geprüft, soweit die Gesetzgebung des betreffenden Landes eine derartige Prüfung vorsieht. Da nun nach dem 14. Mai 1938 in Österreich keine Markenanmeldungen mehr entgegengenommen werden, werden die nach diesem Zeitpunkte in Bern registrierten Marken nur noch durch das Reichspatentamt geprüft, und zwar auch hier ausdrücklich unter Vorbehalt der in Österreich mit gleichem oder älterem Zeitrang begründeten Rechte.

Was endlich die in Österreich bereits erteilten Patente und registrierten Marken anbelangt, so regeln sich insoweit gemäß § 4 Abs. 1 der Verordnung vom 28. 4. 38 die Rechtsverhältnisse bis auf weiteres nach den bisher in Österreich geltenden Vorschriften, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes bestimmt wird. Aus dieser Bestimmung in Zusammenhang mit den noch zu besprechenden Fällen, in denen bereits jetzt teilweise auch für erteilte österreichische Patente das deutsche Patentrecht eingeführt wird, ist die Absicht des Gesetzgebers ersichtlich, so schnell wie möglich über die vorliegende Verordnung hinaus die Rechtsangleichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes weiter fortzuführen. Schon jetzt werden die §§ 8, 53, 54 des deutschen Patentgesetzes vom 5. Mai 1936 für die in Österreich erteilten Patente und die dort anhängig gemachten Patentstreitsachen eingeführt. Nach § 8 tritt die Wirkung eines Patents insoweit nicht ein, als die Erfindung nach Bestimmung der Reichsregierung zur Förderung des Wohles der Volksgemeinschaft benutzt werden soll und erstreckt sich auch nicht auf eine Benutzung der Erfindung, die auf Veranlassung des zuständigen Reichsministers für Zwecke der Landesverteidigung erfolgt. In § 53 ist die neue Bestimmung enthalten, daß für eine Partei, die durch die Belastung mit Prozeßkosten nach dem vollen Streitwert wirtschaftlich gefährdet würde, die Zahlung der Gerichts- und Anwaltskosten nach einem ihrer Lage angepaßten Teil des Streitwertes bemessen werden kann. In § 54 endlich ist das Verbot der Stufenlage enthalten, nach welchem bei Patentverletzungsklagen wegen derselben oder einer gleichartigen Handlung nur dann eine weitere Klage auf Grund eines anderen Patentes erhoben werden kann, wenn der Kläger ohne sein Verschulden hierzu nicht in einem früheren Prozeß in der Lage war. Weiterhin bestimmt § 4 Abs. 3 der Verordnung, daß für alle nach Inkrafttreten derselben in Österreich erfolgenden Patentverletzungen § 47 Abs. 2 S. 2 des deutschen Patentgesetzes Geltung hat. Es handelt sich hier um die Vorschrift, nach welcher das Gericht im Falle einer nur leichten Fahrlässigkeit des Verletzers statt des Schadensersatzes eine Entschädigung festsetzen kann, die in den Grenzen zwischen dem Schaden des Verletzten und dem Vorteil bleibt, der dem Verletzer erwachsen ist. Bei allen diesen Bestimmungen, die hiernach schon jetzt in Österreich ohne Beschränkung gelten, handelt es sich um solche, die auch erstmalig im neuen deutschen Patentgesetz vom 5. Mai 1936 ihre Aufnahme fanden, so daß der Gesetzgeber auf ihre sofortige Erstreckung auf Österreich besonderen Wert legte.

Auf der anderen Seite ist in § 4 Abs. 4 der Verordnung bestimmt, daß schon jetzt Anträge auf Abhängigkeitserklärung nach § 30 sowie Feststellungsanträge nach § 111 des österreichischen Patentgesetzes und § 30 des Markenschutzgesetzes nach dem 14. Mai 1938 nicht mehr gestellt werden können. In Österreich konnte nämlich das Patentamt sowohl im Erteilungsverfahren wie auch später in einem dem Anfechtungs- (bzw. Nichtigkeits-)prozeß entsprechenden Verfahren auf Antrag die Abhängigkeit eines Patentes von einem anderen feststellen, während nach deutschem Recht eine derartige Feststellung nur durch die Gerichte im Wege eines ordentlichen Prozeßverfahrens erfolgen kann. Bei § 111 östPg handelt es sich um eine dem deutschen Recht nicht bekannte Klage, mit welcher jedermann durch Entscheidung des Patentamts feststellen lassen konnte, daß Erzeugnisse oder Verfahren, welche er anzuwenden, herzustellen, zu gebrauchen usw. beabsichtigt, weder ganz noch teilweise unter ein von ihm bestimmt zu bezeichnendes Patent fallen; die Kosten hatte bei solchen Klagen stets der Antragsteller zu tragen. Entsprechendes war für Warenzeichen in § 30 MSchG vorgesehen. Alle diese Verfahren können mithin im Interesse der möglichst schnellen Vereinheitlichung auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes bereits vom 14. Mai 1938 ab nicht mehr eingeleitet werden.

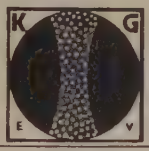
Gemäß § 5 der Verordnung vom 28. 4. 38 können bis auf weiteres österreichische Rechtsanwälte, Patentanwälte und Ziviltechniker ihre Befugnisse auch beim Reichspatentamt ausüben, während die vor dem Reichspatentamt zur Vertretung zugelassenen Personen auch beim österreichischen Patentamt in den entsprechenden Verfahren die Vertretung führen können. Der Anmelder aus dem einen Gebietsteil Großdeutschlands bedarf also in dem anderen Teil keinen Inlandsvertreter mehr, sondern kann sich in Berlin wie in Wien desselben Vertreters bedienen. Um über Schwierigkeiten des Zustellungsverfahrens hinwegzukommen, bestimmt § 6, daß bis auf weiteres alle Zustellungen des Reichspatentamtes im Lande Österreich und des österreichischen Patentamts im übrigen Reichsgebiet durch eingeschriebenen Brief erfolgen können, wobei die Zustellung am fünften Tage nach der Aufgabe zur Post als bewirkt gilt.

Mit diesen Bestimmungen sind naturgemäß noch nicht alle Probleme der Rechtsangleichung gelöst, wenn auch der hauptsächlichste Schritt getan ist. Die unveränderte Fortgeltung der alten Rechte unter Beschränkung auf den ursprünglichen Gebietsteil ist naturgemäß auf die Dauer ein unerwünschter Zustand, da hierdurch im Wirtschaftsleben der nunmehr vereinigten Länder verschiedentlich Hemmungen eintreten können. Es ist daher zu erwarten, daß der Gesetzgeber noch in verschiedenen Punkten später hier eingreifen wird. Abschließend sei darauf hingewiesen, daß bei Geschmacksmustern eine Änderung des bisherigen Rechtszustandes mit Rücksicht auf die erhebliche Verschiedenheit des deutschen und österreichischen Geschmacksmusterrechts nicht eintritt. Die Anmeldungen sind wie bisher in den beiden Teilen Großdeutschlands vorzunehmen und bleiben in Wirkung auch auf den Gebietsteil beschränkt, in dem sie erfolgten. Auf diesem Gebiet hat sich der Gesetzgeber also ebenfalls eine Regelung für die Zukunft vorbehalten.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 IV. Vi. — Pl. 4.

# Mitteilungen
der
# KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2




Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

*Januar 1939*

**1. Vorsitzender:** Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

**Stellv. Vorsitzende:** Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7

**Schatzmeister:** Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

**Schriftführer:** Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

**Mitglied** der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

**Um Mitglied zu werden** teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

**Die Mitgliedsbeiträge** betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

**Zweck** der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

## Die Mitgliedsbeiträge für 1939

werden jetzt fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
,, 1.50 für nichtpromovierte Studenten und akademische Assistenten,
,, 10.— für Firmen und Institute.

Wir bitten um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 34760.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1938 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend am Anfang des Jahres 1939 eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Das **neue Mitglieder-Verzeichnis 1939** ist im Druck und geht den Mitgliedern Anfang des neuen Jahres zu.

*Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung*

## Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der November/Dezember-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

## Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Uebler, Dr. Bruno, i. Fa. Sachtleben A. G., Homberg (Niederrhein).

## Tagesnachrichten

**Berlin.** Vortragsreihe „Staubtechnik" des VDI. Der Fachausschuß für Staubtechnik des Vereines deutscher Ingenieure im NSBDT. veranstaltet am Dienstag, den 31. Januar 1939, 9 Uhr, im Großen Saal des Ingenieurhauses zu Berlin, Hermann-Göring-Straße 27, eine Vortragsreihe, in der Fragen der Erzeugung, Untersuchung und Förderung staubförmiger Güter sowie des Staubschutzes behandelt werden, die heute für die praktische industrielle Arbeit besondere Bedeutung haben. Es sind folgende Vorträge vorgesehen: Prof. Dr. Andreasen, Kopenhagen: „Beiträge zur Erörterung der technologischen Bedeutung der Feinheit von Mahlgütern." — Patentanwalt Dr.-Ing. Meldau VDI., Berlin: „Der elementare Mahlraum und seine Bedeutung für die Feinstmahlung." — Dr. Radczewski, Berlin-Dahlem: „Über die neuesten Verfahren zur Untersuchung der feinsten Anteile in Tonen und Zementen." — Dr. Friess, Oranienburg: „Ein neues Verfahren zur Bewertung der Staubschutzleistung von Atemfiltern." — Dipl.-Ing. Rosenthal VDI., Dessau: „Anwendung von Druckluft zum Homogenisieren und Fördern staubförmiger Massengüter." — Die Teilnahme an der Veranstaltung ist nur mit Einlaßkarte möglich, die kostenlos von der Geschäftsstelle des Fachausschusses für Staubtechnik des VDI, Berlin NW 7, Hermann-Göring-Straße 27, ausgegeben wird und möglichst frühzeitig dort anzufordern ist.

Die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft, Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure e.V., zu Berlin-Lichterfelde, Baseler Straße 11, hat im Jahre 1939 zwei Beträge in Höhe von RM 600.— und RM 400.— zur Prämiierung wissenschaftlich-wertvoller Arbeiten auf dem Gebiet der Kautschukforschung ausgesetzt. Es liegt im Bestreben der Gesellschaft, junge Kräfte zum wissenschaftlichen Nachwuchs heranzubilden und sie zu Arbeiten chemischer, kolloidchemischer, physikalischer und technologischer Art anzuregen. Näheres ist durch obige Geschäftsstelle zu erfahren.

Dr.-Ing. habil. M. Marder, Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin, wurde die Dozentur für das Fach Technische Chemie in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften an der Technischen Hochschule Berlin verliehen.

Dr. Ernst Jenckel, Dozent für Chemie in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität, wurde die Dienstbezeichnung n. b. a. o. Professor verliehen.

**Breslau.** Dr. E. Koenigs, a. o. Prof. an der Universität und Techn. Hochschule Breslau, beging am 9. Dezember seinen 60. Geburtstag.

**Celle.** A. o. Prof. Dr. A. Koch, bisher kommissarischer Leiter der neugegründeten Reichsanstalt für Seidenbau in Celle, wurde zum Direktor der Anstalt und zum Professor im Reichsdienst ernannt.

**Freiburg i. Br.** Dozent Dr. G. V. Schulz, Universität Freiburg, wurde beauftragt, die Kolloidchemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Dr. K. Winterfeld, a. o. Prof. an der Universität Freiburg, wurde unter Ernennung zum o. Prof. der Lehrstuhl für Pharmazeutische Chemie und Nahrungsmittelchemie dortselbst übertragen.

Dr. Maximilian Helbig, em. planmäßiger a. o. Prof. für Bodenkunde, vollendete am 19. November 1938 das 70. Lebensjahr.

**Göttingen.** Dr. H. Lettré, Dozent am Chemischen Universitäts-Laboratorium, übernimmt ab Januar 1939 die Leitung des Chemischen Laboratoriums des Allgemeinen Instituts gegen die Geschwulstkrankheiten im Rudolf-Virchow-Krankenhaus in Berlin.

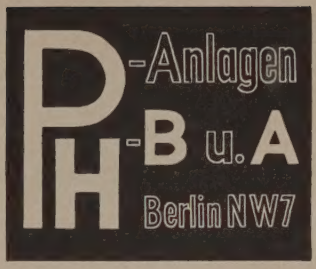
**Heidelberg.** Prof. Dr. R. Kuhn, Direktor des KWJ. für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde von der Akademie der Wissenschaften in Wien der Wegscheider-Preis für Chemie verliehen.

**Karlsruhe i. B.** Prof. Dr. E. Wiberg, Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe, wurde beauftragt, die planmäßige Professur für Anorgan. Chemie in der Naturwissenschaftl. Fakultät der Universität München vertretungsweise zu übernehmen, als Nachfolger von Prof. Dr. Prandtl.

Dr.-Ing. K. Th. Nestle wurde zum Direktor der Staatlichen Chemisch-Technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt der Techn. Hochschule Karlsruhe ernannt. Er hat seit dem Wintersemester 1935 einen Lehrauftrag über Gas- und Luftschutz an dieser Hochschule inne.

**Marburg a. d. L.** Dozent Dr. phil. Th. Bersin wurde zum a. o. Prof. ernannt; gleichzeitig wurde ihm die freie Planstelle eines a. o. Prof. in der Medizinischen Fakultät verliehen, zur Vertretung der physiologischen Chemie in Vorlesungen und Übungen.

$p_H$-Messung
$p_H$-Kontrolle
$p_H$-Registrierung
$p_H$-Regelung




mit der neuen

**gepanzerten Glaselektrode** nach Dr. Schwabe

**Trotz hoher mechanischer Widerstandsfähigkeit nur einmalige Eichung**

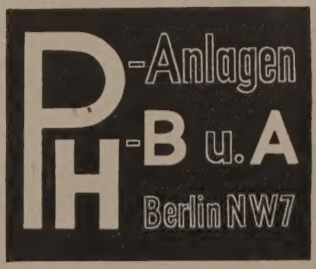
**Ohne Anwendung von Verstärkern, daher größte Betriebssicherheit**

**In allen Lösungen anwendbar**

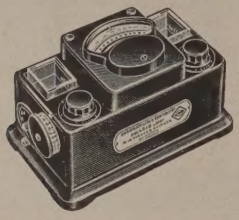
Franz Bergmann und Paul Altmann K.-G.

Einrichtung von Forschungs- und Industrie-Laboratorien
Meß- und Regelgeräte

Berlin NW 7
Luisenstraße 46
Fernruf: 42 54 06



## Lichtelektrisches Kolorimeter



**Preis RM 350.–**

**Neues Universalmodell II.** Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

**Reflektoreinsatz** für feste u. pulverförm. Körper.

**Reagensglaseinsatz** für Serienmessungen.

**Zusatzgerät** für Spektrallampen.

**Monochromatische Filter.**

*Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.*

*Weitere Druckschriften:* Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

**DR. B. LANGE**

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Dahlem, Garystr. 45/47 FERNRUF: 764739

## Rohrbach, Eisenwerk

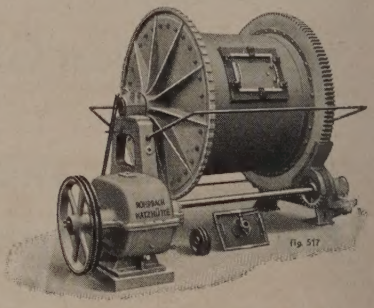
**Katzhütte,** Thür. Gegr. 1563

## Spezialfabrik für Trommelmühlen

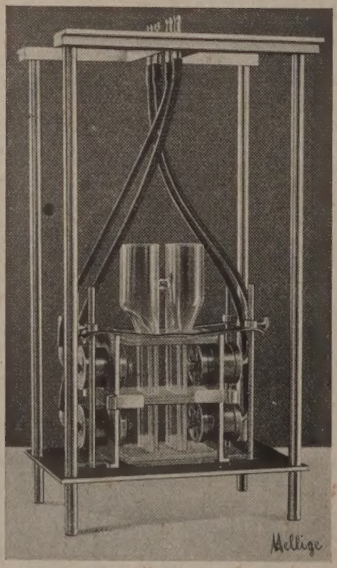
(Kugelmühlen)

für **feinste** Naßvermahlung. Ausführungen ohne oder mit Wasserkühlung, für Riemen- oder direkten Motor-Antrieb, mit Stein- oder Stahlblech-Ausfütterungen.

— Laboratoriums-Mühlen —



700 Liter-Mühle mit Motor-Antrieb



Glasteile der Tiselius-Apparatur

## Hellige Elektrophorese-Apparat

nach Prof. Dr. Arne Tiselius, Upsala

zur Charakterisierung und Trennung von hochmolekularen Stoffen wie Eiweißkörper, Seren, Immunkörper, Fermente, Virus und anderen biologisch wichtigen kolloidalen Substanzen

## Hellige Kymographion M 38

das ideale Aufnahmegerät bei Registrierungen des zeitlichen Verlaufs physiologischer, chemischer, physikalischer oder meteorologischer Vorgänge. Papiervorschub regulierbar zwischen 0, 2 und 1000 mm/sec. Eingebaute und wahlweise einstellbare Zeitschreibwerke für $^1/_{50}$, 2 und 10 Sekunden. Automatische Aufzeichnung des Koordinatensystems über die ganze Papierbreite; eingebautes Papierablaufzählwerk, Papiernumerator zum Bezeichnen der Aufnahme. Mit Synchronmotor und Einhebelbedienung.

**Potentiometer · · Kolorimeter**
**Säurefest gekittete Glasküvetten**

Verlangen Sie Liste 70 ko.

**F. Hellige & Co., Fabrik wissenschaftlicher Apparate, Freiburg i. Br.**


Diesem Heft liegt ein Prospekt der Firma Dr. B. Lange, Berlin-Dahlem, bei über „Lichtelektrisches Kolorimeter".

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. **Preis des Bandes RM 20.—.** Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum **Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung.** — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den **Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32,** erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter **Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2,** zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

Emil Pfaffburg und Berthold Block
PB 80
Gesellschaft m. b. H.
**Berlin-Charlottenburg 4**
Fernsprecher: Berlin 963123

**Kolloidmühlen**
**Molaroidmühlen-Emulgatoren · Verdampfer Vakuum-Trockner**
Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.
Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich

PB 179

**Wasserdichte Dächer**
**Wände und Mauern** erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt K kostenlos.

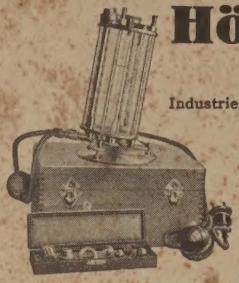
**Rost-Schutz**
Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt K R kostenlos.
**Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.**

MEMBRANFILTER
**Katalysatoren**
für Hydrierungen
Pt-, Pd-, Ni-.
**Membranfilter**
nach Prof. Zsigmondy in jeder Porenweite
**Filtrierapparate**
für Vakuum, Druck, Hochdruck
Verlangen Sie bitte „Fill 8"
**Membranfilter-Gesellschaft**
Sartorius-Werke A.-G., Göttingen

**Einbanddecken**
für den **Band 84/85** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.– durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG von FORDERUNGEN!**
**„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co.,** Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

# Höppler-Viskosimeter



Industriemodell

D. R. P.

Präzisionsmodell

Der von Wissenschaftlern, Praktikern und staatlichen Instituten anerkannte Absolutzähigkeitsmesser von Weltruf. Von allen bisher bekanntgewordenen Viskosimetern besitzt das

Höppler-Viskosimeter

**den größten Meßumfang und die höchste Meßgenauigkeit.**

**Meßbereich:** 0,01 bis 1 000 000 Centipoise (d. h. Gase und alle Flüssigkeiten sowie Pasten, Emulsionen usw. bis zur Konsistenz eines soeben noch fließenden Teers).

**Meßgenauigkeit:** ± 0,1 bis ± 0,5% absolut. **Meßergebnis:** im absoluten Maßsystem (Centipoise).

**Temperaturbereich:** von — 30° bis + 100 bzw. 150° C.

**Zur amtlichen Eichung bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugelassen.**

Angebot, Literatur und Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch

**Gebr. Haake, Medingen bei Dresden** Abteilung Apparatebau.

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo



1939 **„SCIENTIA"** 33 Jahr

**Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese**

*Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)*

Schriftleiter: **G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Paistini - G. Scorza** — Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

**ist die einzige Zeitschrift** mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

**ist die einzige Zeitschrift** für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.; sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

**ist die einzige Zeitschrift** die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia» in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

**Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre**

*Auskünfte bei* **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 12 Mailand (Italien)



Das **Triodometer** das **Universalgerät** mit **Netzanschluß**

für **Potentiometrie Konduktometrie DK-Analyse**

**Auch alle anderen Apparate** für die Kolloidforschung und allgemeine Laboratoriumsaufgaben. **Entwicklungsarbeiten**

**Vereinigte Laborbedarfs- u. Glaslieferungs-G. m. b. H. Berlin SO 36**



Diesem Heft liegen 3 Prospekte der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei:

1. Bennhold-Kylin-Rusznyák, Die Eiweißkörper des Blutplasmas,
2. Merz, Bewertung chemisch gefällter Kreiden nach neuzeitlichen Gesichtspunkten,
3. Jenny, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen.